

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXVII.

I. Ueber den Cordierit; von W. Haidinger.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den Abhandlungen der Königl. Böhm. Gesellschaft der Wissenschaften)

I. Orientirung der Farben.

In einem frühern Aufsätze ¹⁾ beschrieb ich die Farbenverhältnisse des Cordierits, so wie die Beobachtung, welche an einem kleinen durchsichtigen geschliffenen Würfel mittelst der dichroskopischen Loupe angestellt worden war. Die dem unbewaffneten Auge erscheinenden Farben der drei Flächen, der Endfläche *A*, Fig. 5, Taf. I, der Querfläche *B* und der Längsfläche *C*, dunkelblau, gräulichweiss und gelblichweiss, werden durch die Loupe in derselben Folge zerlegt, und zwar: *A* in dunkelblau und lichtblau oder bläulichweiss, *B* in bläulichweiss und gelblichweiss, *C* in dunkelblau und gelblichweiss, so dass die Axenfarben sich ordnen wie folgt:

- 1) Hauptaxe, gelblichweiss;
- 2) Querdiagonale, bläulichweiss;
- 3) Längsdiagonale, dunkelblau.

Doch erscheinen dort die Quer- und Längsdiagonale wechselt, weil es mir bis dahin nicht möglich gewesen war, die Farbentinten nach den Krystallflächen zu orientiren.

Die Orientirung derselben ist mir nun an einer Varietät von Arendal gelungen, deren Mittheilung ich dem Hrn. P. Dehette, *Ingénieur des mines* in Paris, verdanke, indem er dieses Stück mit einer Anzahl anderer interessanter Mineralien an das K. K. Montanistische Museum in Wien einsandte.

Auch zeigen diese Varietäten einige Eigenthümlichkeiten der Formen und in anderer Beziehung, auf die in den mi-

1) Ueber den Pleochroismus der Krystalle. Siehe diese Ann. Bd. LXV. S. I.

neralogischen Werken bisher noch wenig Rücksicht genommen worden ist, und deren nähere Bezeichnung man daher nicht überflüssig finden wird. Es sind theils ziemlich ansehnliche sechsseitige Prismen, theils Individuen, welche in der gegenseitigen Berührung ihre regelmässige Form nicht annehmen konnten. Man beobachtet an den ersteren eine ziemlich deutliche Theilungsfläche, und zwar parallel der einen der Flächen des sechsseitigen-Prismas von ungefähr 120° (Fig. 6, Taf. I). Nimmt man vier Flächen des letztern als Grenze der Hauptreihe der Orthotype, oder αO , so ist die vollkommener Theilungsfläche parallel der kurzen Diagonale desselben, der Längsfläche, oder $\alpha \bar{D}$.

Senkrecht auf die Axe des sechsseitigen Prismas erhält man auch leicht glatte ebene Trennungsflächen, aber diese besitzen den Charakter von Krystallschaalen, nicht den von wirklicher Theilbarkeit, indem zwischen zwei solchen Flächen oft keine dritte zu erhalten ist. An anderen Varietäten von Cordierit kommen sie auch häufig vor, z. B. an denen von Bodenmais in Baiern, von Haddam in Connecticut und von Simiutak in Grönland, und sie sind besonders an letzterem Orte noch deutlicher mit Glimmer belegt. Parallel der Endfläche zeigt der Arendaler Cordierit noch ein fast kupferrothes metallähnliches Schillern wie der Sonnenstein.

Parallel der Prismenfläche $\alpha O = 120^\circ$ sieht man keine Theilbarkeit, Spuren nach einem breiten Querdoma \bar{D} .

Die Längsfläche oder $\alpha \bar{D}$ ist es nun, deren gelbliche Farbe bei aufrechter Stellung durch die dichroskopische Loupe in ein oberes dunkelblaues O , und ein unteres helles, gelblichweißes E zerlegt wird. Aus dieser Orientirung folgen die Farben der Axen wie sie oben angegeben sind.

Aber nur das Innerste der Individuen zeigt diese schönen reinen Farbentöne. Gegen die Oberfläche zu ist schon der allgemeine Eindruck der Farbe ein mehr röthlicher, zwischen Violblau und Nelkenbraun, sie ist am nächsten dem Werner'schen Kohlbraun. Die einzelnen Axenfarben dieser Theile sind:

- 1) Die Hauptaxe: blafs-röthlich-nelkenbraun.

2) Die Querdiagonale: pflaumenblau.

3) Die Längsdiagonale: violblau stark ins Blaue geneigt.

Offenbar sind die Metalloxyde in den der Oberfläche mehr genäherten Theilen, wie sich aus der Farbe schliessen läßt, in einem mehr oxydirten Zustande, als im Innern. Sie sind in einem krystallisirten Körper in dem gleichen Gegensatze, wie man es bei mancherlei zusammengesetzten und gemengten Gesteinen zu finden gewohnt ist.

Andere Varietäten von Cordierit zeigen analoge Farbenverhältnisse, theils durch die Stärke der Färbung, theils durch den Oxydationszustand abgeändert, wie folgt:

	Axe.	Querdiagonale.	Längsdiagonale.
1. Orrjårfvi, Finland	Röthlich nelkenbraun blaß	Hell berlinerblau	Dunkel berlinerblau röthlich
2. Haddam, Connecticut	Hellgelblichweiss	Weiss, sehr schwach bläulich	Schön blaßblau
3. Bodenmaß, Baiern	Gelblichweiss ins Weingelbe	Gräulichweiss	Milchweiss, stark bläulich
4. Simiutak, Grönland	Schwärzliches Aschgrau		
	ins Rauchgrau	neutral	schwach bläulich
5. Fablun, Schweden	Leberbraun in wenig blässer	ins Olivengrüne wenig dunkler	Röthlichbraun, ins Honiggelbe, dunkel.

Aus der Vergleichung der einzelnen Beobachtungen in der Tabelle folgt, dafs die Axe jederzeit die hellste, die Längsdiagonale die dunkelste Farbe besitzt, was auch die absoluten Farbentöne seyn mögen. An den einzelnen Varietäten läßt sich noch manches Interessante bemerken.

1. Orrjårfvi.

An dem dunkelgefärbten Cordierit von Orrjårfvi, dem sogenannten Steinheilit, sind zwei Axenlinien stark blau, das Hellbraun der dritten giebt in der Mischung mit demselben im Ganzen ein Schwärzlichblau. Das untersuchte Stück aus dem K. K. Hof-Mineralien cabinet enthielt noch Bleiglanz, Kupferkies, Blende, einen grünlich grauen Amphibol und Quarz. Die reinsten Bruchstücke waren von den Flächen $\propto D$, der Längsfläche mit unvollkommener Theilbarkeit, und von ziemlich guten muschligen Bruchflächen beinahe in der

Richtung des Querdomas \bar{D} begrenzt, obwohl man keine eigentliche Theilbarkeit danach bemerken konnte. Von den Krystallschaalen parallel der Endfläche erscheint nur hin und wieder eine Spur. Man fand an diesem Orte Individuen, von denen das K. K. Hof-Mineralien cabinet ebenfalls welche besitzt, die mehrere Zoll groß sind und schöne Platten zur Lichtpolarisation geben würden.

2. Haddam.

Der Cordierit von Haddam in Connecticut, für das K. K. Montanistische Museum von Hrn. Dr. Baader erkaufte, ist sehr blafs gefärbt, er zeigt im Ganzen ein schwach grünliches Weiss oder wegen der Durchsichtigkeit Grau, nur kleine Stücke sind ganz klar. Er ist aus zahlreichen sehr dünnen Krystallschaalen parallel der Endfläche zusammengesetzt, gleichsam geschiefert, und diese sind mit entenblauen oder dunkelgrünen Talkscluppen bedeckt.

Einzelne Blättchen von den letzteren liegen auch in Richtungen, welche den der Axe parallelen Krystallflächen des rhombischen Prismas von 120° , αO , den beiden Diagonalen, nämlich der Querfläche $\alpha \bar{D}$ und der Längsfläche αD , endlich einem rhombischen Prisma $\alpha \bar{O}^3$ entsprechen, welches letztere an den Combinationskanten von αO mit $\alpha \bar{D}$ liegt. Alle Flächen zusammen würden einen zwölfseitigen Querschnitt von nahe 150° hervorbringen.

Diese Varietät wird von einem weissen Feldspath und schwarzen Turmalin in ganz kleinen, schön ausgebildeten Krystallen begleitet, von welchen die letzteren in den feinsten Splittern mit Canadabalsam zwischen zwei Glasplatten durch die dichroskopische Loupe untersucht, die Endflächen dunkel seladongrün, die Axe blafs nelkenbraun zeigen.

3. Bodenmais.

Breithaupt sagt ¹⁾, mit Beziehung auf die Absorption des einen Strahles durch Turmalin in einer Note: »Mit dem

1) Vollständiges Handbuch der Mineralogie, I, S. 79.

Dichroit hat sich dasselbe nicht überall bestätigen wollen, obwohl nicht zu bezweifeln, daß diejenige Abänderung, deren sich Hr. Marx bediente, die Eigenschaft des Turmalins theilt, was man vom Dichroit von Bodenmais nicht sagen kann.“

Dieses stimmt ganz mit den oben für diese Abänderung gefundenen geringen Abweichungen der drei Axenfarben überein. Doch sind sie im Gegensatze zu einander selbst dann noch deutlich zu erkennen, wenn Fragmente jene in jeder Richtung »fast vollkommen« weisse Farbe besitzen, welche Tamnau erwähnt ¹⁾. Dieser geübte Kenner setzt noch hinzu, »daß man sie in diesem Zustande, wenn man ihre Flächen nur unvollkommen sieht, sehr schwer von den Quarzkrystallen unterscheidet, mit denen sie zusammen in Magnetkies eingewachsen sind.« Aber die Aehnlichkeit mit dem Quarze, die Veranlassung zur Stellung der zwei Species im Mohs'schen Systeme in einem einzigen Geschlecht, ist gewiß aller Aufmerksamkeit werth, wenn auch die darauf gegründete systematische Benennung des »prismatischen Quarzes« zu ihrer Zeit heftigen Widerspruch erregt hat. Doch findet man auch dort Varietäten, die etwas stärker gefärbt sind.

Allerdings ist der Farbencontrast bei dem Bodenmaiser Cordierit geringer als bei manchen andern Varietäten, aber auch bei den am stärksten gefärbten kommt sehr viel auf die Richtung des Schnittes an. Dieser muß durchaus, um Platten zu bilden, parallel der Längsfläche der Krystalle oder ∞D geführt werden. Nur zwei solche parallel aufeinandergelegt, lassen gelblichweisses Licht hindurch, während sie gekreuzt ein herrliches dunkelblaues zeigen.

Zwei Platten, parallel der Endfläche geschnitten, geben Lichtblau und Dunkelblau in den zwei Stellungen; zwei Platten, parallel der Querfläche $\infty \bar{D}$ geschnitten, geben den sehr unbedeutenden Contrast von Lichtblau oder gar Bläulichweiss mit Gelblichweiss, wenn man sie einmal parallel aufeinanderlegt, das anderemal kreuzt.

1) Poggendorff's Ann. 1828, Bd. XII, S. 499.

Zwei Cordieritplatten, von den schön gefärbten Abänderungen parallel der Fläche $\propto \tilde{D}$ geschnitten, sind ebenso zu gebrauchen wie zwei Turmalinplatten oder zwei Andalusitplatten.

Wunderschön ist das herrliche Violblau, welches entsteht, wenn man eine Cordieritplatte parallel mit einer Andalusitplatte combinirt. Die erstere absorhirt nämlich den ordinären, die letztere den extraordinären Strahl. Das Violblau ist aus den beiden absorbirten Strahlen, dem mehr röthlichen Dunkelberlinerblau des Cordierits und dem tiefen Hyacinthroth des Andalusits gebildet. Stets bleibt aber dabei das Blau ordinär, das Roth extraordinär polarisirt, daher auch die dichroskopische Loupe das schöne Violblau in die beiden Farben zerlegt, aus deren Mischung es besteht, nämlich in ein ordinäres Blau und ein extraordinäres Roth.

4. Simiutak.

Das K. K. Hof-Mineralien cabinet besitzt ungemein merkwürdige Cordierit-Varietäten aus Grönland von Giesecke gesammelt, von Simiutak, Kassigiengoit, Ujordlersoak. Die ersteren beiden sind schwärzlich aschgrau, die Farbencontraste sind kaum wahrzunehmen, aber man orientirt sich leicht, vorzüglich in der Varietät von Simiutak. Sie ist von zahlreichen vollkommen ebenen Krystallschaalen parallel der Basis durchsetzt, auf welchem silberweißer Glimmer liegt; die zwischen zwei solchen Lagen befindlichen Theile der Individuen zeigen keine Theilbarkeit in dieser Richtung. Auch die nach der Längsfläche ist in flachmuschligen Bruch aufgelöst.

5. Fahlun.

Der sogenannte harte Fahlunit von Erik Matts Grube in Fahlun ist im Ganzen licht gelblichbraun, und nur stark durchscheinend. Die Krystallschaalen nach den Endflächen sind der Theilbarkeit ähnlich, nur Spuren erscheinen nach der Längsfläche $\propto \tilde{D}$, doch reichen beide zur Orientirung hin. Ich sammelte die Stücke, welche zur Untersuchung

dienten, in Gesellschaft meines verehrten Freundes des Hrn. Robert Allan im Jahre 1825 auf der Halde jener Grube, nebst lehrreichen Exemplaren der grünen und der dunkelbraunen Fahlunite, von denen insbesondere die ersteren oft einen Kern von dem braunen Cordierit umschließen.

II. Vergleichung der Farben.

Die Vertheilung der drei einzelnen Farbetinten im Cordierit, so wie dieses Verhältniſs an den farbigen Krystallen überhaupt, ist so wunderbar, daſs es natürlich wird bei jeder neuen Beobachtung einige Vergleichen darüder anzustellen.

Wir sehen vor dem Löthrobre kleine amorphe Glasperlen durch Eisenoxyd (Fe) gelb, durch Eisenoxydul (Fe) grün, durch Manganoxyd (Mn) violblau, durch Manganoxydul (Mn) ungefärbt. Sie sind die Träger der Farbenerscheinung; die letztere darf als specifisch für die Oxyde betrachtet werden; daſs sie nicht absolut oder unveränderlich ist, zeigt die Farbenverschiedenheit eines jeden einzelnen Oxydes in den Combinationen mit verschiedenen anderen Körpern.

Eisenoxydul mit Schwefelsäure und Wasser ist berggrün in Eisenvitriol ($\text{Fe}\ddot{\text{S}} + 6\text{H}$), wenn auch mit drei verschiedenen wenig abweichenden Schattirungen nach den drei senkrecht aufeinander stehenden Elasticitätsaxen; es ist gelblich im Spatheisenstein ($\text{Fe}\ddot{\text{C}}$) mit Kohlensäure.

Die drei geringen Abweichungen der Farben im Eisenvitriol sind im Vivianit ($\text{Fe}^2\ddot{\text{P}} + 12\text{H}$) an der Verbindung mit Phosphorsäure und Wasser zu einem glänzenden Beispiele des Trichroismus gesteigert, indem die augitische Queraxe CC' , Fig. 7, Taf. I, berlinerblau, die Normale BB' gräulich, und die Hauptaxe AA' bräunlich olivengrün erscheint.

Schwefelsaures Manganoxydul mit Wasser ($\text{Mn}\ddot{\text{S}} + 5\text{H}$) ist blafs rosenroth. Das rhomboëdrische kohlen-saure Manganoxydul ($\text{Mn}\ddot{\text{C}}$) ist dichromatisch, die Basis, also auch Linien wie BB' und CC' , sind rosenroth, die Axe heller, mehr fleischroth.

Combinirt man die Farben in der angegebenen Folge, so ist nach der Tiefe der Töne geordnet:

1. Vivianit.	2. Mangancarbonat.	3. Cordierit.
<i>CC'</i> berlinerblau;	rosenroth;	röthlich berlinerblau;
<i>BB'</i> gräulich olivengrün;	rosenroth;	bläulichweifs;
<i>AA'</i> bräunlich olivengrün;	blafs fleischroth;	gelblichweifs.

Dafs für *CC'* Berlinerblau und Rosenroth das röthliche Berlinerblau in 3 geben, ist wohl für sich klar. Die Farben selbst wurden in dem ordinären Felde der dichroskopischen Loupe verglichen.

Das Grünlichgrau und Rosenroth von *BB'* in 1 und 2 läfst für 3 ein blasses Bläulichgrau, oder bei gröfserer Durchsichtigkeit Bläulichweifs übrig, da sich Rosa und Grün zu Weifs oder Grau neutralisirt, wie man dies leicht durch Aufeinanderlegen von farbigen Gläsern oder Farbenmischungen zeigen kann. Blafsrosenroth und Blafsgrün sind ja auch die äufsersten verschwimmenden Tinten der Newton'schen Ringe. Rosenroth selbst ist aber mehr ein bläuliches als ein gelbliches Roth.

Für *AA'* ist gar kein Blau mehr übrig, die beiden Farben in 1 und 2 neutralisiren sich also zu einem hellen Gelblichgrau oder Weifs, das in tieferen Tönen, wie bei den finnländischen Varietäten, sich an ein röthliches Nelkelbraun anschliesst.

Die drei Species, aus höchst verschiedenartigen Mischungen bestehend, sind hier in den Stellungen verglichen, wie man sie in krystallographischer Beziehung zu betrachten gewohnt ist, wenn auch ihre Formen zu drei verschiedenen Krystallsystemen gehören. Folgerungen aus dieser Vergleichung würden noch wenig begründet erscheinen, doch ist die Thatsache zu auffallend, als dafs sie unberücksichtigt vorübergehen sollte. Sie mufs im Gegentheil zu ferneren genauen Untersuchungen durchsichtiger farbiger, besonders pleochromatischer Krystalle einladen, die uns als ein wichtiger Beitrag zu den Forschungen nach Form und Gröfse der farbenden Theilchen erscheinen, seit Newton der Gegenstand mannigfaltiger Bestrebungen so vieler der grössten Physiker.

Ein abgeändertes Verhältniß der Oxyde und Oxydule bringt das Grau so mancher Varietäten hervor, z. B. der grönländischen von Simiutak, wie denn auch überhaupt in den meisten die Beimischung von Grau nicht zu verkennen ist; endlich giebt ein Uebermaafs der Oxyde die braune Farbe des harten Fahlunits.

III. Die Pseudomorphosen.

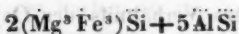
Der *Cordierit* Haüy's, erst als Seltenheit als *Iolith* vom Cap de Gata in Spanien von Werner bestimmt, dann von Cordier unter dem Namen *Dichroit* genauer beschrieben, auch als *Luchssapphir* oder *Wassersapphir* unter den Ceyloner Edelsteinen angetroffen, wurde auch später unter mancherlei Verhältnissen wiedergefunden und mit mancherlei Namen belegt, wie der *Peliom* von Bodenmais in Baiern, der *Steinheilit* aus Finnland, der harte *Fahlunit* von Fahlun und andere.

Viel verbreiteter noch sind die Localitäten, an welchem die Reste dieser Species im pseudomorphen Zustande angetroffen werden, wenn man zu diesen, wie ihre genaue Betrachtung fordert, den *Pinit*, den *Fahlunit* und den *Weissit*, den *Bonsdorffit* oder wasserhaltigen *Iolith*, den *Gigantolith*, den *Chlorophyllit*, den *Praseolith* und den *Esmarkit*, endlich vielleicht den *Oosit* rechnet, die nun einzeln betrachtet werden sollen.

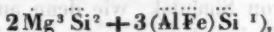
Zum Verständniß von Pseudomorphosen ist es jederzeit unerläßlich, die Mischungsverhältnisse der ursprünglichen Species und der neu gebildeten Körper im Auge zu behalten.

Rammelsberg hat als »Uebersicht der Mischung des Cordierits Bisilicate von Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden mit Thonerde- und Eisenoxydsilicat; Berzelius zwei Drittel kiesel-saure Talkerde mit Drittel kiesel-saurer Thonerde.«

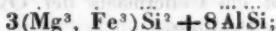
Nach der Formel, die Berzelius nach v. Bonsdorff's Analyse des Cordierits von Orrjärfvi mittheilt, ist die Mischung



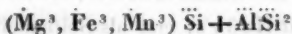
und die des harten Fahlunits



v. Kobell schreibt eine frühere Formel



Gerhardt dagegen die Formel von Stromeyer und von Bonsdorff



Die letztere stimmt besser mit der Analyse und zeigt Silicate der Talkerde, des Eisen- und Manganoxyduls, mit Thonerdebisilicat, wogegen Rammelsberg nur das zu erinnern findet, daß die schwächere Basis der Thonerde mit mehr Säure verbunden seyn soll als die stärkere. Vielleicht aber ist gerade aus einer solchen Anomalie manche Veranlassung zu dem so häufigen Vorkommen von Pseudomorphosen abzuleiten.

I. Fahlunit.

Unter den Fahlunit oder Triklasit genannten Mineralien trifft man verschiedene Farbenabänderungen an. Zwei der ausgezeichnetsten, von denen ich im Jahre 1825 auf der Halde der Erik Matts Grube mehrere Stücke sammelte, sind die eine dunkel lederbraun, die andere grünlichgrau ins Lauchgrüne.

Die erste Varietät zeigt ziemlich regelmäßige sechsseitige Querschnitte der in talkigen Schiefer eingewachsenen Massen, die aber gänzlich amorph, ohne Spur von eigenthümlicher Krystallisation erscheinen. Die Gestalt der sechsseitigen Prismen ist deutlich von der Endfläche senkrecht auf die Axe begränzt. Es sind keine Granatoide. Diefs macht wenigstens für diesen Fall Breithaupt's Annahme einer Pseudomorphose nach Granat ²⁾ unstatthaft. Auch die für den Cordierit so charakteristischen Krystallschaalen sind in paralleler Lage in der Pseudomorphose noch übrig geblie-

1) Löthrohr, 4. Auflage, S. 205.

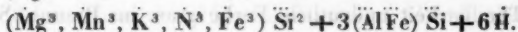
2) Poggendorff's Ann. 1843, Bd. LX, S. 594.

ben. Man beobachtet sie nur in der einzigen Richtung senkrecht auf die Axe der sechsseitigen Prismen.

Eine zweite Varietät ist die grüne. Sie kommt in größeren Stücken vor als jene, und bildet häufig die äußere Hülle über den braunen, sogenannten harten Fahlunit, und zwar dergestalt, daß alle Eigenthümlichkeiten der letzteren in dem ersteren wieder gefunden werden, Lage der unvollkommenen Krystallschaalen, eingewachsenen Glimmerblättchen, der unebene Bruch, so daß kein Zweifel übrig bleiben kann, daß der Fahlunit hier aus dem Cordierit entstanden sey.

Eine dritte sehr seltene Varietät ist die krystallisirte, von der Lovisegrube. Ich bewahre ein Stück derselben als ein werthvolles Andenken, das mir Berzelius selbst damals mittheilte. Die Form ist genau das zwölfseitige Prisma mit Winkeln von nahe 150° , wie es so manche Cordierit-Varietäten zeigen. Die Krystalle sind mit Bleiglanz verwachsen, so wie der finnländische und baierische Cordierit mit verschiedenen Schwefelmetallen.

Nach Graf Trolle-Wachtmeister's Untersuchungen ¹⁾ gilt für alle drei Varietäten die Formel



Die Abweichungen in den Bestandtheilen nach Procenten vom Cordierit sind unbedeutend bis auf die Aufnahme des Wassers und einer geringen Menge von Alkalien, Kali und Natron.

Auch an dem Bodenmaiser Cordierit bemerkt man stellenweise die Veränderung zu einem weichen grünlichgrauen Fahlunit.

Unter den von Giesecke aus Grönland mitgebrachten Mineralien verdient ein Stück von Ujordlersoak, in dem K. Hof-Mineraliencabinete, als besonders merkwürdig hervorgehoben zu werden. Es besteht aus krystallinischem Cordierit, blau, halbdurchsichtig, mit deutlichem Trichroismus.

Darin finden sich eingewachsen, und scharf an dem ersten abschneidend, zum Theil von ebenen Flächen begrenzt,

1) Rammelsberg, S. 227. Poggendorff's Ann. 1830, Bd. XVIII, S. 123.

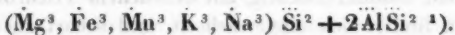
grünlichleberbraune Massen, ähnlich dem gewöhnlichen Fah-lunit. Sie sind nur schwach durchscheinend, ohne Ueberreste von Krystallschaalen, durchaus mit flachmuschligem Bruche. Es hat nicht das Ansehen, als ob sie aus der Pseudomorphose des ersteren hervorgegangen wären: doch sind sie bestimmt pseudomorph, im Innern zum Theil hohl und gänzlich unkrystallinisch. Ich kann sie jetzt nur als räthselhaft bezeichnen, ohne im Stande zu seyn eine annehmbare Ansicht über den Vorgang der Veränderung zu geben. Vielleicht schliessen sie, wie der Gieseckit, Liebenerit, an den Nephelin und Eläolith an, deren Mischung mit den hier betrachteten Körpern selbst sehr viele Analogie zeigt. Doch fehlen auch dazu die nothwendigen chemischen Daten für diese grönländische Varietät.

2. Weissit.

Der schalige Triklasit Hausmann's, mit dem gewöhnlichen Fah-lunit auf Erik Matts Grube in Fahlun vorkommend, unterscheidet sich kaum davon nach der Beschreibung, die überhaupt keine charakteristischen Daten bietet. Krystallsystem, zwei- und eingliedrig, ist nicht genau beobachtet, Theilbarkeit undeutlich, Farbe grau, ins Braune, Strich weifs, $G=2,8$.

Ein Stück von dem schaaligen Triklasit, den ich 1825 auf der Halde von Erik Matts Grube fand, und das übrigens ganz mit dem Weissit übereinstimmt, zeigt deutliche übereinander liegende Schichten, den ursprünglichen Krystallschaalen des Cordierits entsprechend, ziemlich senkrecht auf die Axe eines sechseitigen Primas, dessen Querschnitt noch deutlich erkennbar ist, wenn auch von eigentlichen Krystallflächen durch den Fortschritt der Pseudomorphie nicht mehr die Rede seyn kann.

Die chemische Formel von Graf Trolle-Wachtmeister ist

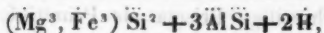


1) Hartmann, Bd. I, S. 546. Poggendorff's Ann. Bd. XIII, S. 371. Bd. XIV, S. 190.

Die 3,2 Procent Wasser werden für unwesentlich gehalten, ferner ist gegenüber von den Cordieriten sowohl als den übrigen Pseudomorphosen, die Kieselerde im Uebermaße vorhanden, wogegen aber auch schon eine grössere Menge Kali und Natron 4,78 (4,10 und 0,68) hinzugekommen ist. Man wird den Weissit ohne Fehler als hierher gehörig betrachten können.

3. Bonsdorffit.

Das von v. Bonsdorff unter der Bezeichnung eines Dichroits mit zwei Atomen Wasser, von den Biskopsätern bei Åbo beschriebene und analysirte Mineral, von Thomson *Hydrous Jolite or Bonsdorffite* genannt, schließt sich gewiss natürlich hier an mit seiner Formel



die ausser dem Wasser ganz dieselbe ist, wie die für den harten Fahlunit.

Es kommt nach v. Bonsdorff in Begleitung eines hellen blättrigen grauen Cordierits in einem röthlichen Granite vor und ist auch selbst vollkommen blättrig, senkrecht gegen die Axe der an demselben zu beobachtenden sechsseitigen Prismen mit abgestumpften Kanten. Also deutlich die Krystallschaalen, wie sie an andern Varietäten der Cordierite und ihren Pseudomorphosen vorkommen. Gewässerte und wasserlose Mineralien, von übrigens gleicher chemischer Formel, in Granit eingewachsen, bilden allerdings, wie v. Bonsdorff bemerkt, eine sonderbare Erscheinung. Aber durch die pseudomorphe Bildung des einen aus dem andern wird die Epoche der Bildung und nachfolgenden Veränderung des Gesteines angedeutet.

Ein Bonsdorffit von Orrjårfvi, von Krantz an das K. K. Hof-Mineralien cabinet eingeschickt, zeigt die augitische Form eines unter etwa 117° nach der kurzen Diagonale schiefen rhombischen Prismas von etwa 116° , mit der Längsfläche. Ob es hierher gehört, obwohl sich die Beschaffenheit der Masse der dunkel grünlichgrauen Fahlunite nähert, oder ob er nach einer andern Species pseudomorph

gebildet ist, darüber wage ich aus Mangel an Untersuchung keine bestimmte Meinung zu bilden. Auch der Lindseyit von derselben Localität und Quelle, von dem ich weder Autor noch Beschreibung anzuführen vermag, in vielflächige, wahrscheinlich pseudomorphe Krystalle in Kupferkies eingewachsen, ist von dieser Varietät nicht zu unterscheiden.

4. Pinit.

Die Formen des Pinites sind längst als zwölfseitige Prismen mit Winkeln von 150° beschrieben worden, aber mit der Eigenthümlichkeit, daß zwei senkrecht aufeinander stehende Flächenpaare mehr ausgedehnt sind als die anderen. Haüy erwähnt sie als *Var. semialterne*, aus dem Departement von Puy de Dôme, doch immer in Bezug auf das regelmäßige sechsseitige Prisma als Primitivform. Dagegen streitet nun die beobachtete Symmetrie, denn diese deutet weder auf das rhomboëdrische, noch auf das pyramidale Krystallsystem.

Ein Stück, von Hrn. Dr. Baader für das Montanistische Museum gekauft, zeigt die Form Fig. 8, Taf. I, an der Niemand die orthotype Symmetrie und die Uebereinstimmung mit den Cordierit-Krystallen verkennen wird. Die rechtwinkligen Flächen sind die Querfläche $\propto \bar{D}$ und die Längsfläche $\propto D$. Das K. K. Hof-Mineraliencabinet besitzt sehr reichhaltige und lehrreiche Reihen von Pinitvarietäten von mehreren Fundorten, Schneeberg, Auvergne und anderen, die sämmtlich denselben Charakter der Formen zeigen.

Auch die Krystallschaalen des Cordierits sind in manchen Piniten übrig geblieben. Sie zertheilen die Prismen des letzteren in Blätter senkrecht auf die Axe, die nicht weiter wirkliche Theilbarkeit gestatten. Haüy hat sie als *Pinite stratiforme*. Das oben beschriebene Stück Cordierit von Haddam hatte zum Beweis der Aehnlichkeit in dieser Beziehung den Zettel: „*Jolite allied to Pinite.*“

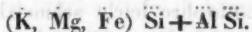
Die Pinite von St. Pardoux, Auvergne, im K. K. Hof-Mineraliencabinet, zeigen diese Krystallschaalen nicht, sie sind ganz dicht; dagegen zeigen sie entzwei gebrochen im

Innern einen von der Umgebung verschiedenen, wie aus größeren Gemengtheilen bestehenden Kern. Desto ausgezeichneter sind die Schaaen an der rothen grofsblättrigen Pinitvarietät von Schneeberg. Selbst der Strich ist stark von Eisenoxyd geröthet, ein Beweis einer sehr weit vorgeschrittenen Veränderung, während andere Varietäten noch grünlich grau sind. Der damit zusammen verwachsene Glimmer ist nach der optischen Untersuchung zweiaxig. Man kann wohl ohne Fehler auf einen bedeutenden Kaligehalt desselben schliessen.

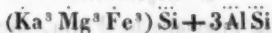
Blum ¹⁾ beschreibt eine Pseudomorphose von Glimmer nach Pinit aus der Gegend von Heidelberg. Diefs ist eine Fortsetzung des Veränderungs-Processes, dem der Cordierit unterlag, aber so weit fortgeführt, dafs nun die Masse neuerdings Gestalt gewinnt und sich zu einer wirklichen Species ordnet. Diese Pinite werden in grobkörnigem Ganggranite, die ausgezeichnetsten mit Quarz in der Nähe des Granit-Nebengesteines angetroffen.

Auch Haüy beschreibt das Innere der Pinitkrystalle der Länge nach faserig, so wie die nach Freiesleben von Blum angeführten pinitartigen Pseudomorphosen von Hinterhermsdorf bei Schandau und die von Ficinus analysirten Säulenglimmer von Neustadt bei Stolpe wohl hierher zu zählen sind.

Die Formel des Pinites ist ²⁾



Eine bedeutende Menge Kali ist fortschreitend in Vergleich mit Fahlunit hinzugetreten, aber dagegen wieder das Wasser zum Theil verschwunden; in der Formel gänzlich.
v. Kobell's Formel



würde der des Cordierits noch näher stehen. Rammelsberg vergleicht die erstere mit jener des Labradors.

Unter dem Namen Pinit von Bodenmais mit Perlglim-

1) Die Pseudomorphosen des Mineralreiches, S. 28.

2) Rammelsberg, II, S. 61.

mer erhielt Dr. Baader eine ausgezeichnete Pseudomorphose nach Cordierit.

Die Krystallschaalenflächen sind eben so nahe an einander liegend, wie bei den Cordieriten von Haddam; doch zeigen sie, wenn auch etwas glänzend, kaum Spuren von Glimmer; dagegen findet man auch wie Gigantolith, Chlorophyllit etwas Glimmer in den Richtungen der verschiedenen der Axe parallelen Flächen. Es sind diminutive Gigantolithe. Die Farbe ist ein schmutziges Olivengrün, die Durchsichtigkeit beträchtlicher als selbst bei den helleren Fahlniten. Einzeln eingewachsenen Partien sind noch unveränderter halbdurchsichtiger Cordierit, aber von blafs bräunlicher Farbe, dem harten Fahlnit sich nähernd. Die Grundmasse ist ein Gemenge aus Quarz, Chlorit, einaxigem, theils weissem, theils dunkelbraunem und zweiaxigem Glimmer. Hin und wieder sind gröfsere Blätter derselben wahrzunehmen, besonders der weisse zweiaxige besitzt einen starken Perlmutterglanz.

5. Oosit.

Aus dem Feldspathporphyr im Thale der Oos bei Goldsau in Baden, von Marx benannt ¹⁾. Ein nur wenig bekanntes Mineral, welches dem Pinit ähnlich beschrieben wird, übrigens in sechs- und zwölfseitigen Prismen krystallisiert vorkommen soll, schneeweifs, undurchsichtig, zerbrechlich. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar.

Vielleicht reiht sich dieses Mineral richtiger hier an, als dem Nephelin, welchem ich es nach der Angabe der Form und dem Vorkommen nähern zu sollen glaubte ²⁾.

6. Gigantolith.

Die zwölfseitig prismatische Form, die deutlichen sehr ausgedehnten Krystallschaalen, in welche die grofsen gestalteten Massen des Gigantoliths gesondert werden können, sind eben so viele Daten, welche an die Beschaffenheit der
Cor-

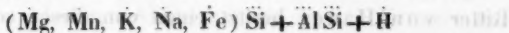
1) Hartmann, Handbuch, Bd. II, S. 850.

2) Handbuch, S. 531.

Cordieritvarietäten erinnern. Der Fundort ist Tammela in Finnland, und sie sind daselbst begleitet von weißem zwei-axigem Glimmer, schwarzem Turmalin, der in den dünnsten Splittern wie der von Haddam ein sehr dunkles Seladongrün und ganz blasses Nelkenbraun zeigt; endlich liegt Chlorit auf den Krystallflächen. Die Gigantolithe sind übrigens mit grobkörnigem Quarz verwachsen. Nordenskjöld beschreibt die Prismen als zwölfseitige, mit Winkeln von 148° und 152° 1).

Die mannigfaltigen Gigantolithvarietäten des K. K. Hof-Mineralienabinettes schliessen als verbindende Glieder an die Pinite, Fahlunite und Chlorophyllite. Sie sind zum Theil dicht im Bruche, häufig auch mit Glimmerblättchen, nicht nur auf der Endfläche, sondern auch auf den verschiedenen Säulenflächen stellenweise überkleidet.

Graf Trolle-Wachtmeister's Formel 2)



reicht sich ebenfalls sehr natürlich zwischen die Fahlunit- und Pinitformeln ein. Am meisten dem Gigantolith analog (nebst dem gleich zu erwähnenden Chlorophyllit) sind die Vorkommen pinitähnlicher Mineralien im Lienz-Thale in Tirol und bei Altalbenreuth und bei Kaplitz in Böhmen. Ich fand die letztere Localität, oder vielmehr bei einer raschen Fahrt Stücke an der Strafse im Herbste 1820, konnte damals nur wenige Stücke vorzüglich von dem Andalusite mitnehmen, und es gelang mir seitdem nicht, weder selbst wieder hinzukommen, noch auch Andere zur Forschung in der Gegend zu veranlassen.

7. Chlorophyllit.

Die von Jackson beschriebene Varietät von Neals mine, Unity, Maine, zeigt ziemlich dünne, mit glänzenden Glimmerblättchen belegte zahlreiche Krystallschaalen, wie sie früher im Cordierit anzutreffen waren. Bessere Gegenstücke

1) Berzelius, Jahresbericht XXII, 2, S. 206. *Acta Soc. Sc. Fenn.*, I, p. 377.

2) Rammelsberg, I, p. 256.

Poggendorff's Annal. Bd. LXVII.

im unveränderten Cordierit selbst kann man nicht sehen, als die von Haddam in Connecticut, daher man denn dort längst auf die nahe Verwandtschaft von Cordierit und Pinit aufmerksam war. Auch auf den zwölf Seitenflächen liegen einzelne Glimmerblättchen, das Innere ist manchmal dicht, Fahlunit ähnlich im Bruche, manchmal aber auch blättrig, wobei die einzelnen Blättchen verschiedene Lage besitzen.

Hin und wieder trifft man auch noch im Innern, in der ursprünglichen Stellung den unveränderten Cordierit. Dana sagt von dem Chlorophyllit: »er bricht mit Ioloth in Granit, und scheint durch die Veränderung des Ioliths zu entstehen¹⁾.«

Ferner: »das nämliche Mineral kommt mit Iolith zu Haddam in Connecticut vor, und ist Pinit genannt worden.«

Se. Excellenz der K. K. Herr Hofkammer-Vice-Präsident Ritter von Hauer besitzt einen von diesen sogenannten Pinit-Krystallen von Haddam, der ihm von dem vormaligen K. K. Generalkonsul in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Baron von Lederer, eingeschickt worden war, und der zu ausgezeichnet ist, als dafs er hier sollte mit Stillschweigen übergangen werden. Er zeigt die Gestalt eines zwölfseitigen Prismas, aber man kann leicht die orthotype Symmetrie in der Austheilung der Flächen erkennen, wenn man die breitesten als die Längsflächen nimmt. Er ist $2\frac{1}{2}$ Zoll hoch, und hat $2\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser zwischen den beiden Längsflächen αD , zwischen den Prismenflächen αO aber 3 Zoll. An beiden Enden ist er durch ebene Bruchflächen begränzt, welche das Ansehen von Theilungsflächen haben, weil sie mit Glimmerblättchen, in paralleler und genau gegen die Prismenflächen senkrechter Lage, belegt sind. Aber diese Richtung geht nicht durch die ganze Masse hindurch. Sie entspricht nur den auch schon bei dem noch frischen Cordierit von Haddam zu beobachtenden Krystallschaalen in der Richtung der Endfläche, und

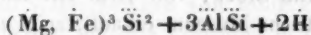
1) *System of Mineralogy*, 2. Ed., p. 306.

läßt sich leicht an den zahlreichen parallelen Streifen auf den Seitenflächen erkennen. Was noch zuletzt zwischen diesen Flächen durch Pseudomorphose ersetzt wurde, zeigt die parallel blättrige Structur nicht, sondern die Glimmerblättchen liegen in allen Richtungen unregelmäßig durcheinander. Zuweilen haben sie den Prismenflächen parallele senkrechte Lagen gegen die Endfläche. Aber auch im Innern der großen, ehemaligen Cordieritkrystalle nimmt man besonders gegen die Mitte zu kleine Unterbrechungen und unregelmäßige Lagen der grünen und weißen Glimmerblättchen wahr.

Einzeln untersucht zeigen die letztern eine einzige optische Axe, sie fallen also in die Abtheilung der Chlorite oder einaxigen Glimmer. Ihre Einreihung in die einen oder die andern ist nicht leicht, da man in der neuesten Zeit bei geringen Unterschieden in den naturhistorischen Eigenschaften die kleinsten Abweichungen in den Formeln benutzte, um neue Species zu benennen. Die für den Chlorophyllit gefundene Formel stimmt aber bei ihrem großen Alaunerdegehalt mit keinem der Chlorite, wogegen der Wassergehalt gegen den Magnesiaglimmer angeführt werden kann. Möglich ist es, daß man es hier mit einem Gemenge aus den beiden zu thun hat, die sich durch das fleckige Grün und Weiß unterscheiden.

Die weißen Theile sind nicht oder wenig biegsam, und daher mehr dem Glimmer beizuzählen. Auch geben sie in der Glasröhre kein Wasser, wie die dickern grünen Theile, die zugleich gelblich, oxydirt, werden. Die ganz dunkelgrünen, hin und wieder eingewachsenen Partien zeigen etwas mehr Biegsamkeit.

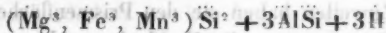
Die Formel für den Chlorophyllit ist nach Jackson's Analyse



im nächsten Zusammenhange mit den im Vorhergehenden gegebenen Daten für die anderen hierher gezählten Körper.

8. Esmarkit.

Erdmann beschrieb und analysirte dieses bei Bräkke, im Kirchspiele Bamla bei Brevig in Norwegen, vorkommende Mineral. Seine Formel ist



nur durch den Wassergehalt von der des Chlorophyllits unterschieden, wohin Dana auch den Esmarkit zählt.

Ueber die Formel dieser Varietät bemerkt Berzelius ¹⁾, daß man nach ihr das Mineral als »wasserhaltigen Dichroit« oder als »Fahlunit mit dem halben Wassergehalt des letztern« betrachten könne.

Die manchmal großen Krystalle mit abgerundeten Ecken und Kanten scheinen prismatisch zu seyn; sie sind meistens mit einer Glimmerhaut bekleidet, haben einen deutlichen Durchgang rechtwinklig gegen die Hauptaxe — die Krystallschaalen — auf diesen schwachen Perlmutterglanz. Der Längenbruch uneben und fettglänzend. $H=3,0 \dots 4$; $G=2,709$.

Das K. K. Montanistische Museum besitzt ein von Hrn. Bergrath Russegger dargebrachtes Stück Esmarkit. Die Substanz erscheint ganz dicht grünlichgrau, schwach durchscheinend, aber in deutlichen sechsseitigen Prismen in Quarz eingewachsen. Die Fläche senkrecht auf die Axe, die Reste der Krystallschaalen sind zahlreich, aber unterbrochen, ähnlich dem Erscheinen an den dunkelbraunen Fahluniten von Erik Matts Grube. Nebst dem Quarz ist er von grünlichgrauem einaxigen Glimmer und etwas Rutil begleitet.

9. Praseolith.

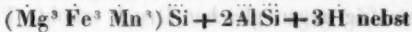
Dieses Mineral ist ebenfalls pseudomorph nach Cordierit gebildet. Ein Stück, von Hrn. Dr. Baader für das K. K. Montanistische Museum-erkauft, zeigt noch im Innern einen vollkommen frischen unveränderten blauen Kern der ursprünglichen Species mit allen ihren Eigenthümlichkeiten des Trichroismus. Die Querdiagonale ist fast gleich im Blau

1) Jahresbericht, XXI, 2, S. 175.

mit der Längsdiagonale, welche schön, aber nicht sehr dunkel ist; die Axe ist ganz ungefärbt.

Nach Berzelius ¹⁾ beschreibt Erdmann ²⁾ die Krystalle dieses Minerals, welches vom Pastor Esmark ebenfalls bei Bräkke in Norwegen entdeckt wurde, als unregelmäßige vierseitige Prismen, die jedoch oft sechs-, acht- und zwölfseitig erscheinen. Die Kanten und Ecken abgerundet, gleichsam geflossen. Man kann in allgemeinen Ausdrücken, und von krystallographischen Bestimmungen abstrahirend, auch die Cordieritkrystalle, aus welchen der Praseolith hervorgegangen ist, nicht besser beschreiben.

Die lauchgrüne Masse selbst ist ungemein den grünen dichten Fahlnitvarietäten ähnlich, auch das Gewicht 2,754 und die Härte zwischen 3,0 und 4,0 stimmen. Die Formel



wenig Pb, Cu, Ca, Co und Ti schließt sich vornehmlich an die Gerhardt'sche Cordieritformel an, mit Ausnahme der Verdoppelung des zweiten Gliedes nebst dem Hinzutritt von Wasser.

IV. Die Pseudomorphosen im Allgemeinen.

Berzelius zählt in der neuesten vierten Auflage der „Anwendung des Löthrohes“ Pinit, Fahlnit, Gigantolith, Esmarkit, Weissit und den Praseolith nach einander auf.

Dana bemerkt im Allgemeinen: »Es ist wahrscheinlich, daß sowohl der wasserhaltige Iolith von Bunsdorff, als auch der Chlorophyllit durch die Veränderung des Ioliths entstanden sind, und die sechsseitige Form der Krystalle mag von dem ursprünglichen Iolith herrühren, anstatt wirkliche Krystallisation der Hydrate zu seyn. Gigantolith, Pinit und Fahlnit mögen auch veränderte Formen von andern Mineralien seyn, und wahrscheinlich von Iolith.«

Hr. Dr. Tamnau äußerte Ansichten in Bezug auf diese Pseudomorphie, während ich im verflossenen Sommer das

1) Jahresbericht, XXI, 2, S. 173.

2) K. V. Acad. Handl., 1840.

Vergnügen seines Besuches genoß, welche eben diese Richtung hatten. Ich beklage, nicht mehr ihre ganze Ausdehnung in der Erinnerung bewahrt zu haben, um sie hier vollständig wiederzugeben.

Obwohl also die Hauptidee der Pseudomorphie nach Cordierit keine neue ist, so schien mir doch eine Zusammenstellung der Beobachtungen und Nachweisung einiger wichtiger Thatsachen wünschenswerth.

Der Gang derselben ist etwa wohl folgender gewesen. Ursprünglich ist der Cordierit, zugleich mit Schwefelmetallen gebildet, durch einen katogenen Proceß, ein Fortschreiten in elektropositiver, reductiver Richtung, unter stetigem Druck, der Temperatur angemessen.

Der braune harte Fahlunit bezeugt durch seine Farbe verhältnißmäßig gegen gleichen Druck erhöhte Temperatur, welche die höhere Oxydation der Metalle beförderte.

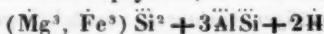
Aber beide, blaue und braune Cordierite, werden durch veränderte geognostische Stellung einer andern Veränderung ihrer Mischung eröffnet, wenn bei vermindertem, doch bedeutendem Drucke, Feuchtigkeit auf sie wirkt. Sie nehmen Wasser zum Theil mit neu zugeführten *alkalischen* Bestandtheilen auf. Es ist ein *relativ anogener* Proceß, der sich in der Verbindung mit dem elektronegativen Wasser kund giebt; höhere Oxydation der Metalle findet jedoch nicht Statt, ja das Oxyd des harten Fahlunits wird selbst wieder theilweise zu Oxydul reducirt, so daß stets die *absolut katogene* Richtung der Veränderung ersichtlich bleibt. Endlich treten in den aus der vorhergehenden Epoche amorph zurückgebliebenen Massen neue krystallinische Anordnungen ein.

Sie erscheinen als Glimmerarten. Der Wassergehalt vermindert sich wieder, vielleicht manchmal durch einfaches Austrocknen, an manchen Orten gewiß durch einen neuen katogenen Fortschritt.

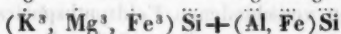
Das Studium der einzelnen Varietäten giebt auch die Stellung im Systeme an die Hand. Das lehrreichste ist wohl, alle im Anhang zu Cordierit aufzuführen. Doch

wünscht man nicht immer zu classificiren, was einst gewesen ist, sondern den gegenwärtigen Zustand. Dann erhält wohl der amorphe Fahlunit seinen Platz in der Ordnung der Steatite, nebst dem Bonsdorffit, Weissit, Esmarkit, Praseolith, Gigantolith, wenn der Glimmer noch nicht zu sehr ausgebildet ist. Zum einaxigen Magnesiaglimmer reiht man den Chlorophyllit, zum zweiaxigen Kaliglimmer wohl am besten den Pinit.

Wenn man unter den oben angeführten Formeln die von Jackson's Chlorophyllit ¹⁾



zum Grunde legt und davon die Magnesiaglimmerformel



ohne Berücksichtigung eines Kaligehaltes, der übrigens, im Fahlunit, Pinit und Gigantolith nicht fehlt, abzieht, so bleibt nichts als Kieselerde, Alaunerde und Wasser übrig, in dem Verhältniß von $\text{Al}^2 \text{Si}^3 + 2\text{H}$.

- Die von Kobell'sche Pinitformel läßt 2AlSi zurück.

Man kann diese Formeln wohl mit den Resultaten anderer Arbeiten vergleichen, findet aber kaum eine Erklärung, gegen die sich nicht die gewichtigsten Einwürfe machen ließen, so lange noch die ursprüngliche Analyse selbst nicht mit der genauen Kenntniß des pseudomorphen, also zusammengesetzten Zustandes unternommen, und selbst die Mischung des Glimmers noch so unsicher ist, daß Berzelius in der vierten Auflage des »Löthrobes« gar keine Formel aufführt.

Auch ist in den Alaunerdesilicaten eine große Wahl bei geringen Abweichungen der Analysenresultate von Kyanit, Andalusit, Bamlit u. s. w. angefangen bis zu den Hydraten Allophan, Cimolit, Pholerit, Nacrit, Kollyrit und anderen, besonders den mancherlei Arten von Steinmark.

Ich habe daher auch absichtlich neue Berechnungen von Analysen, um möglichst nahe stehende Formeln aus den oft nur unbedeutend abweichenden numerischen Verhält-

1) Dana, p. 506 und p. 558.

nissen zu erhalten, nicht vorgenommen, glaube aber durch die Zusammenstellung selbst das Interessante von zusammenhängenden chemischen Forschungen über die benannten Körper hinlänglich angedeutet zu haben.

Der wichtigste Punkt in geognostischer Beziehung ist dabei das Hinzutreten des *Kalis*, der vorzüglich scharf in's Auge gefasst zu werden verdient, weil durch dasselbe die *Bildung des Feldspathes und die des Glimmers* in den ältesten metamorphischen und plutonischen Gebirgsarten bedingt werden kann, nicht durch plötzliches Eindringen, sondern *durch allmäligen Austausch*, vorzüglich *gegen den Kalkgehalt* vieler Bisilicate und der mit denselben zusammen vorkommenden verschiedenen Feldspathspecies.

Das kalireichste unter diesen Mineralien, der Pinit, ist von zweiaxigem Glimmer ebenfalls dem am kalihaltigsten begleitet, als ob bei dem früher gefundenen Rest von Alaunerdesilicaten nur noch das fehlende Kali in der Fortbildung hinzugetreten wäre.

Dafs Veränderungen dieser Art überhaupt in der Natur in einem grofsen Maafsstabe stattfinden, unterliegt wohl keinem Zweifel. Gewifs spielt auch das *Fluor* bei der Bildung der Glimmer eine höchst wichtige Rolle; es giebt vielleicht durch sein Hinzutreten zu der vorhandenen Materie den Anstofs zur Umbildung. Schon im *Amphibol* treffen wir diesen Körper, im *Augit* noch nicht, aber er ist dort nach v. Bonsdorff mit Kalk verbunden, in dem Glimmer steigt er nach H. Rose mit dem Eisengehalt, auch sind die am besten charakterisirten Abänderungen nach demselben die fluorreichsten.

Vielleicht in seiner reinsten Form ist ein solcher Austausch von Kali gegen Kalk durch Berzelius nachgewiesen worden ¹⁾. Der dunkelrauchgraue Feuerstein aus dem Kreidelager von Limhamn in Schonen enthält in 1000 Theilen

Kali 1,17, Kalkerde 1,13,
nebst Spuren von Eisenoxyd, Thonerde und eine geringe Menge kohlenhaltigen, ohne Rückstand verbrennenden Stoff-

1) Jahresbericht, XXI, für 1840, S. 187.

fes, der wahrscheinlich die Färbung hervorbringt. Ein ausgegrabenes antikes Feuersteinmesser enthielt in den frischen inneren Theilen

Eisenoxydul und Thonerde 1,2, Kali 1,34, Kalkerde 5,74.

Die weifslliche Rinde desselben, welche sich als Mehl mit einem Messer abschaben liefs:

Kali 3,2, Kalkerde 3,2.

Berzelius bemerkt: »dafs diese Zahlen anzudeuten scheinen, als habe die Verwitterung ihren Grund in einer lang dauernden Einwirkung von einer kalihaltigen Flüssigkeit, welche allmählig die Kalkerde gegen Kali auswechselt.«

Zwischen der weifsen Rinde und dem unveränderten Kern befand sich ein 0,3 bis 0,4 Decimallinien breiter, noch fester, aber schon weifsllicher Streifen, der die progressive Wirkung der Verwitterung wahrnehmen liefs.

Zur Uebersicht folgen noch die Formeln, ferner die Resultate einiger Zerlegungen selbst, für die im Vorhergehenden betrachteten Körper. Die pseudomorphen sind nach der Wassermenge in den Formeln geordnet.

I. Cordierit von Orrjärävi.

2 (Mg^3, Fe^3) $\text{Si}^2 + 5\text{AlSi}$, Berzelius Löthrohr, S. 205.

2 $\text{Mg}^3 \text{Si}^2 + 3(\text{Al Fe}) \text{Si}$, harter Fahlunit, Fahlun. Berzelius, *ibid*.

3 (Mg^3, Fe^3) $\text{Si}^2 + 8\text{AlSi}$, v. Kobell.

($\text{Mg}^3, \text{Fe}^3, \text{Mn}^3$) $\text{Si} + \text{AlSi}^2$, Gerhardt.

II. Pseudomorphosen.

1. Fahlunit.

($\text{Mg}^3, \text{Mn}^3, \text{K}^3, \text{Na}^3, \text{Fe}^3$) $\text{Si}^2 + 3(\text{Al Fe}) \text{Si} + 6\text{H}$ Fahlun.
Trolle-Wachtmeister, Berzelius, Löthrohr.

2. Praseolith.

($\text{Mg}^3, \text{Fe}^3, \text{Mn}^3$) $\text{Si} + 2\text{AlSi} + 3\text{H}$, nebst wenig Pb, Cu, Ca, Co und Ti. Bräkke, Erdmann, Berzelius, Löthrohr.

3. Esmarkit.

$(\text{Mg}^3, \text{Fe}^3, \text{Mn}^3) \text{Si}^2 + 3\text{AlSi} + 3\text{H}$, Bräkke, Erdmann,
Berzelius, Löthrohr.

4. Gigantolith.

$(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{K}, \text{Na}, \text{Fe}) \text{Si} + \text{AlSi} + \text{H}$, Tammela, Trolle-
Wachtmeister, Berzelius, Löthrohr, Rammels-
berg.

5. Bonsdorffit.

$(\text{Mg}^3, \text{Fe}^3) \text{Si}^2 + 3\text{AlSi} + 2\text{H}$, Åbo, v. Bonsdorff, Ram-
melsberg.

6. Chlorophyllit.

$(\text{Mg}^3, \text{Fe}^3) \text{Si}^2 + 3\text{AlSi} + 2\text{H}$, Nordamerika, Jackson,
Dana.

7. Weissit.

$(\text{Mg}^3, \text{K}^3) \text{Si}^2 + 2\text{AlSi}^2$, Fahlun, Trolle - Wachtmei-
ster, Berzelius, Löthrohr.

8. Pinit.

$(\text{K}, \text{Mg}, \text{Fe}) \text{Si} + \text{AlSi}$, Auvergne, Gmelin, Rammels-
berg.

9. Oosit.

Unbekannt.

	Cordierit.		Fahlun.			Praseo- lith.	Esmar- kit.	Giganto- lith.	Bons- dorff.	Chloro- phyllit.	Weissit.	Pinit.
	Orrjärke.	sogenann- ter Luchs- saphir. Orient.	braun- grün	schwarz	krystal- lisirt							
			Fahlun.									
	v. Bons- dorff.	L. Gmelin	Trolle-Wachmeister.			Erdmann.			Trolle- Wachm.	Jackson.	Trolle- Wachm.	C. Gmelin.
Kieselsäure. .	49,95	43,6	43,51	44,60	44,95	40,94	45,97	46,27	45,05	45,20	59,69	55,964
Thonerde . .	32,88	37,6	25,81	30,10	30,70	28,79	32,08	25,10	30,05	27,60	21,70	25,480
Talkerde . .	10,45	9,7	6,53	6,75	6,04	13,73	10,32	3,80	9,00	9,60	8,99	3,760
Eisenoxydul .	5,00	4,5	—	3,86	7,22	6,96	3,83	—	5,30	8,24	1,43	u. Mang.
Eisenoxyd . .	—	—	6,35	—	—	—	—	15,60	—	—	—	5,512
Manganoxydul	0,03	—	1,72	2,24	1,90	0,32	0,41	0,89	Spur	4,08	0,63	—
Kalkerde . .	—	3,1	Spur	1,35	0,95	0,50*	0,45*	—	—	—	—	—
Kali	—	1,0	0,94	1,98	1,38	—	—	2,70	—	—	4,10	7,894
Natron . . .	—	—	4,45	Spur	—	—	—	1,20	—	—	0,68	0,386
Flusssäure .	—	—	0,16	Spur	—	—	—	Spur	—	—	0,30	—
Ammoniak . .	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	Zinkoxyd	—
Wasser . . .	1,75	—	11,66	9,35	865	7,38	5,49	6,00	10,60	3,60	Spur	1,410
	100,06	99,5	101,13	100,23	101,79	98,62	98,55	101,56	100,00	98,32	100,72	100,416

* nebst Pb, Cu, Co, Ti.

II. Ueber die Vertheilung der freien Spannung auf dem Schließungsdrahte der elektrischen Batterie;

von K. W. Knochenhauer.

Nach der vorläufigen Mittheilung in meiner letzten Abhandlung erlaube ich mir gegenwärtig eine Reihe von Versuchen darzulegen, welche über die Vertheilung der freien Spannung auf dem Schließungsdrahte der Batterie nähere Auskunft geben. — Ich liefs zu diesen Versuchen einen neuen Funkenmesser nach folgender Construction anfertigen. Auf dem massiven messingenen Fußbrett *AB* (Fig. 14, Taf. I) von 10 Zoll Länge und $3\frac{1}{2}$ Zoll Breite ist der 7 Zoll lange eingefugte Schlitten *CD* durch die Mikrometerschraube *EG* verschiebbar und kann mittelst der Scheibe *G*, deren Umfang in 32 Theile getheilt ist, am Zeiger *F* scharf eingestellt werden. Hierdurch kommen die beiden massiven Kugeln *K* und *L* von 16 Linien Durchmesser in eine bestimmte Distanz von einander und geben die Schlagweite des Funkens an. Diese Kugeln ruhen mit den stark aus Metall gearbeiteten Fassungen *H* und *I* auf den gläsernen Säulen *O* und *P*, und haben hinter sich die Metallnöpfe *M* und *N*, welche zur Verbindung der Dräthe mit Quecksilber gefüllt werden. Da die Windungen der sauber gearbeiteten Schraube um 0,40 Linien auseinander stehen, so ändert eine Drehung der Schraube um einen Theilstrich die Distanz der Kugeln nur um 0,0125 Linien. Für diesen Funkenmesser wurden zunächst mittelst der Lane'schen Flasche die Ladungen der Batterie bestimmt, welche zum Ueberschlagen erforderlich sind. Berührten sich beide Kugeln, so stand der Zeiger auf der Scheibe um zwei Theilstriche hinter 0, d. h. bei 0 standen die Kugeln schon um zwei Theilstriche auseinander. Eine weitere Drehung der Scheibe *G* von 0 ab um $\frac{1}{2}$, 1, 2 u. s. w. Umdrehungen gab in vier Reihen als Mittelwerthe aus je vier Beobachtungen folgende Ladungen:

Umdr.	L. F.				Mittel.	Differenz.
$\frac{1}{2}$	4,31	4,44	4,03	4,22	4,25	
1	7,06	7,06	7,03	6,94	7,02	5,02
2	12,18	12,12	11,94	11,94	12,04	4,91
3	17,00	17,06	16,78	16,94	16,95	4,71
4	21,69	21,94	21,44	21,56	21,66	4,80
5	26,50	26,62	26,19	26,56	26,46	

Nach den erhaltenen Differenzen kann sicher von zwei Umdrehungen ab das Gesetz in Anwendung kommen, daß die Ladung der Batterie proportional zu den Distanzen steigt; setzt man also die mittlere Differenz 4,81 der leichtern Rechnung wegen $= 8,00$, so erhält man die nachstehende Tabelle, welche zu den gemessenen Distanzen der Kugeln diejenigen Ladungen der Batterie angiebt, welche in dem Folgenden mit dem Namen der Funkenlänge oder der Schlagweite (SW.) belegt werden sollen.

Umdr.	SVV.	Umdr.	SVV.
$\frac{1}{2}$	7,07	3	28,02
1	11,68	4	36,02
2	20,02	5	44,02

Messungen unter einer halben Umdrehung blieben in der Regel ausgeschlossen, darüber hinaus ist ein Theilstrich zwischen $\frac{1}{2}$ und 1 $= 0,29$, zwischen 1 und 2 $= 0,26$, und von 2 ab $= 0,25$ Schlagweite.

Die ersten Versuche wurden mit einem Schließungsbogen angestellt, der außer dem Auslader nur Kupferdraht von derselben Sorte enthielt mit einem nach dem Gewicht bestimmten Durchmesser von 0,513 Linien. Ich werde ihn schlechthin mit dem Namen Kupferdraht (K.) bezeichnen. Es gingen nämlich (Fig. 15, Taf. I) von der Innenseite I der nicht isolirten Batterie aus vier Flaschen 2' Kupferdraht IA bis in das Quecksilbergefaß A des in der letzten Abhandlung beschriebenen Funkenmessers AB, der hier als Auslader diente und dessen Kugeln mit C und D bezeichnet sind. Von B lief 1' K. nach M dem Napf des Funkenmessers Fig. 14, Taf. I; die Entladung erstreckte sich weiter über K und L, und von N ab über 3' K. nach E der

Aufsenseite der Batterie. Waren die Kugeln CD des Ausladers in eine feste Entfernung von einander gestellt, so wurde die Entfernung von K und L so lange verändert, bis die Entladung der Batterie über beide Kugelpaare zu gleicher Zeit erfolgte. Dies gab die Schlagweite der Batterie. Darauf wurden in M und N nach der Form $MGHN$ durch seidene Fäden gehaltene Kupferdräthe von 2', 4', 8', 12' Länge eingeschaltet, und wieder die Schlagweite für diese besondern Fälle bestimmt. Endlich schaltete ich bei A , oder bei B , oder bei N , also entweder vor dem Auslader, oder zwischen Auslader und Funkenmesser, oder nach dem Funkenmesser 4' K. ein und machte neue Beobachtungen. Natürlich konnte bei der feinen Schraube der Theilstrich nicht absolut genau gefunden werden, bei welchem die scharfe Gränze des Funkenschlags lag, denn es blieb, wie es bei dergleichen Versuchen natürlich ist, eine gewisse Zahl von Theilstrichen übrig, bei welchen der Funke theils übersprang, theils ausblieb. Um also den richtigen Mittelwerth zu erhalten, fing ich von einem Theilstriche an, bei welchem der Funke jedesmal übersprang und ging nach und nach bis zu einem Theilstriche fort, wo der Funke sicher versagte. Indem ich bei jeder Stellung zwei Beobachtungen machte, rechnete ich die Mitte zwischen zwei Beobachtungen mit Funken und zwei ohne Funken doppelt, die Theilstriche, wo der Funke erschien und ausblieb, einfach und nahm aus den Zahlen das Mittel. Die nachfolgende Reihe wird das ganze Verfahren anschaulich machen und zugleich zeigen, welche Punkte durch die Beobachtung ermittelt werden müssen. In ihr will ich die ganzen Umdrehungen der Schraube mit den Zahlen vor dem Komma, die weitem Theilstriche durch die Zahlen hinter demselben der Kürze wegen bezeichnen, so dafs also $2,4 = 2\frac{4}{10}$ Umdrehungen ist. Wo ein Funke erschien, steht +, wo er ausblieb 0. Jede Beobachtungsreihe wurde noch rückwärts wiederholt und lieferte einen neuen Mittelwerth. So entstanden folgende Angaben:

Schließungsdrath *IABMNE* Fig. 15, Taf. I. Kein Drath in *MN*.

Umdr.	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	4,10	
	+	+	+	0	0	0	0	} $4,6\frac{1}{2}$
	+	0	+	0	+	0	0	
	+	+	0	0	0	0	0	} $4,6$
	+	+	0	+	0	0	0	
								$4,6\frac{1}{2}=37,58 \text{ SW.}$

4' K. in *MN*.

Umdr.	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	
	+	+	0	0	0	0	} $1,3\frac{1}{2}$
	+	+	0	0	0	0	
	+	+	0	0			} $1,3\frac{1}{2}$
	+	+	0	0			
							$1,3\frac{1}{2}=12,59 \text{ SW.}$

8' K. in *MN*.

Umdr.	1,29	1,30	1,31	2,0	2,1	2,2	
	+	+	0	0	0	0	} $1,31$
	+	+	0	0	+	0	
	+	+	0	0	0	0	} $1,30\frac{1}{2}$
	+	+	0	0	0	0	
							$1,30\frac{1}{2}=19,71 \text{ SW.}$

4' K. in *MN* und 4' K. bei *A* eingefügt.

Umdr.	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	
	+	+	+	+	0	0	} $0,22$
	+	+	+	0	0	0	
	+	+	0	+	0	0	} $0,22$
	+	+	+	+	0	0	
							$0,22=8,81 \text{ SW.}$

4' K. in *MN* und 4' K. bei *M* eingefügt.

Umdr.	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	
	+	+	+	+	0	0	} $0,23$
	+	+	+	+	+	0	
	+	+	+	0	0	0	} $0,21$
	+	+	0	0	0	0	
							$0,22=8,81 \text{ SW.}$

4' K. in *MN* und 4' K. bei *N* eingefügt.

Umdr. 0,20 0,21 0,22 0,23

$$\begin{array}{rcl}
 + & + & 0 & 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \end{array}} \right\} 0,21\frac{1}{2} \\
 + & + & 0 & 0 & \\
 + & + & 0 & 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \end{array}} \right\} 0,22 \\
 + & + & + & 0 & \\
 \hline
 & & & & 0,21\frac{1}{2} = 8,74 \text{ SW.}
 \end{array}$$

8' K. in *MN* und 4' K. bei *A* eingefügt.

Umdr. 1,12 1,13 1,14 1,15 1,16

$$\begin{array}{rcl}
 + & 0 & 0 & + & 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \end{array}} \right\} 1,13\frac{1}{2} \\
 + & + & 0 & 0 & 0 & \\
 + & + & 0 & 0 & 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \end{array}} \right\} 1,13\frac{1}{2} \\
 + & 0 & + & 0 & 0 & \\
 \hline
 & & & & & 1,13\frac{1}{2} = 15,19 \text{ SW.}
 \end{array}$$

8' K. in *MN* und 4' K. bei *M* eingefügt.

Umdr. 1,12 1,13 1,14 1,15 1,16 1,17

$$\begin{array}{rcl}
 + & + & 0 & 0 & 0 & 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \end{array}} \right\} 1,14 \\
 + & + & + & 0 & 0 & 0 & \\
 + & 0 & + & 0 & 0 & 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \end{array}} \right\} 1,14\frac{1}{2} \\
 + & + & + & 0 & + & 0 & \\
 \hline
 & & & & & & 1,14\frac{1}{2} = 15,38 \text{ SW.}
 \end{array}$$

8' K. in *MN* und 4' K. bei *N* eingefügt.

Umdr. 1,12 1,13 1,14 1,15 1,16

$$\begin{array}{rcl}
 + & + & 0 & 0 & 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \end{array}} \right\} 1,13\frac{1}{2} \\
 + & + & 0 & 0 & 0 & \\
 + & + & 0 & 0 & 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{c} + \\ + \\ + \\ + \end{array}} \right\} 1,13\frac{1}{2} \\
 + & + & 0 & 0 & 0 & \\
 \hline
 & & & & & 1,13\frac{1}{2} = 15,19 \text{ SW.}
 \end{array}$$

Zu dieser Reihe füge ich sogleich eine andere Beobachtung hinzu. Als die Kugeln *CD* des Ausladers einen neuen Stand hatten und 8' K. in *MN* eingelegt waren, gab der Funkenmesser:

1) Wenn 4' K. bei A zugefügt waren:

Umdr. 1,15 1,16 1,17 1,18

$$\begin{array}{cccc}
 + & + & 0 & 0 \\
 + & + & + & 0 \\
 + & + & + & 0 \\
 + & + & + & 0
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\}
 \begin{array}{l}
 1,17 \\
 \\
 1,17\frac{1}{2} \\
 \hline
 1,17\frac{1}{2} = 16,16 \text{ SW.}
 \end{array}$$

2) Wenn 4' K. bei N zugefügt waren:

Umdr. 1,15 1,16 1,17 1,18 1,19

$$\begin{array}{ccccc}
 + & + & + & 0 & 0 \\
 + & + & + & 0 & 0 \\
 + & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 + & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\}
 \begin{array}{l}
 1,17\frac{1}{2} \\
 \\
 1,15\frac{1}{2} \\
 \hline
 1,16\frac{1}{2} = 15,97 \text{ SW.}
 \end{array}$$

3) Wenn der Auslader AB aus seiner Stelle genommen, die Näpfe A und B mit den 4' K. verbunden und der Auslader bei N, also hinter den Funkenmesser, eingeschaltet wurde:

Umdr. 1,15 1,16 1,17 1,18 1,19

$$\begin{array}{ccccc}
 + & + & + & 0 & 0 \\
 + & + & 0 & 0 & 0 \\
 + & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 + & + & 0 & 0 & 0
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\}
 \begin{array}{l}
 1,17 \\
 \\
 1,16 \\
 \hline
 1,16\frac{1}{2} = 15,97 \text{ SW.}
 \end{array}$$

Uebersieht man diese Beobachtungen, so ist ohne Weiteres so viel klar, dafs bei der Entladung der Batterie über einen durchweg gleichen Schließungsdraht die freie Spannung der Elektrizität oder ihre Schlagweite von der Innenseite der Batterie bis zur Außenseite stetig abnimmt; sie hat ihr Maximum in der Batterie selbst, ihr Minimum an der Außenseite derselben. Das Maximum bestimmt die Distanz der Kugeln am Auslader, welche Distanz erst die Ladung der Batterie möglich macht; das Minimum ist = Null. Von dieser freien Spannung verschwindet auf jedem Theile eines Drahtes, seine Stelle im Schließungsbogen sei welche sie wolle, ein seiner Länge irgendwie proportionaler Theil. Denn verlängert man den Schließungsdraht an irgend einer

beliebigen Stelle um dieselbe Drahtlänge, oder verändert man, was dasselbe ist, die Stelle des Ausladers im Schließungsdrahte ganz nach Belieben, selbst wenn man ihn hinter den Funkenmesser setzt, so springt stets von dem Anfang zu dem Ende des im Funkenmesser bei *M* und *N* eingeschalteten Drahtes ein Funke von gleicher Länge über. Da aber dieser Funke in seiner Schlagweite nicht die Schlagweite der Stelle *M* oder der Stelle *N* im Schließungsdrahte angiebt, sondern nur die Differenz der Schlagweiten an den beiden Punkten, so lehrt er, dafs auf demselben Drahte die Elektrizität gleich viel an Schlagweite einbüfst, wo sich auch derselbe in der gleich langen Schließung befindet. Nach diesen Vorlagen können zunächst nur zwei Fragen Gegenstand der Untersuchung werden, nämlich 1) ob die freie Spannung direct proportional mit der Länge der Drähte abnimmt, und 2) ob etwa zwischen den Kugeln *C* und *D* des Ausladers ein Sprung in der Spannung vorkommt. Diese beiden Fragen verstehe ich folgendermaßen: Beantwortet man die zweite mit Nein, so sei nach Fig. 16, Taf. I der gleichmäfsige Schließungsdraht *IABE* aus 10' Draht gebildet und die Spannung der Batterie auf 20 gebracht. Bezeichnen dann die Zahlen 10, 9, 8 ... immer einen Fuß Draht, so kann die freie Spannung so den Längen proportional abnehmen, dafs sie bei $10=20$, bei $9=18$, bei $8=16$... ist, dafs also, wenn man 6 mit 2 oder 7 mit 3 durch den Funkenmesser verbindet, die Differenz der Schlagweiten $=12-4=14-6=8$ seyn wird. Es könnte aber auch seyn, dafs die Elektrizität bei *E* noch mit einer Schlagweite $=10$ z. B. ankäme, dann wären die Spannungen bei 10, 9, 8, 7 ... $=20, 19, 18, 17$..., und die Constanz der Schlagweite bei Verbindung gleich weit von einander entfernter Stellen, welche es auch wären, fände ebenfalls statt. Nur die Annahme kann nicht durchgeführt werden, dafs die Spannung im Anfange des Schließungsbogens von *I* ab gerechnet, wenn nicht, was jedoch ganz unwahrscheinlich ist, sprungsweise in *I*, schneller abnehme als am Ende des Bogens in der Nähe von *E*, denn bei

dieser Annahme würden beliebig gewählte Stellen bei gleicher Distanz nicht mehr eine gleich grofse Differenz der Schlagweiten liefern. Die zweite Frage stellt sich so: Ist der Auslader in *A* (Fig. 16, Taf. I), der Schliefsungsbogen *10'* und die Spannung der Batterie = 20, so kann in *A* entweder ein Sprung seyn z. B. um 10 oder keiner; im erstern Falle haben wir bei 10, 9, 8, 7, 6, 5 ... die Spannungen 20, 19, 18, 17, 16 — 6, 5 ..., also, wenn wir zwei Punkte mit einer Distanz = 4 verbinden, eine Differenz der Schlagweiten = 4; im andern Falle haben wir die Spannungen 20, 18, 16, 14, 12 ..., folglich eine Differenz der Schlagweiten = 8. — Diese beiden ineinandergreifenden Fragen will ich durch die nachstehenden Versuche zur Entscheidung bringen, doch mufs ich noch eine Bemerkung zuvorschicken, da ich für genaue Zahlenangaben anfänglich ein Hindernifs fand. Während nämlich die Angaben des Funkenmessers in allen übrigen Fällen genügend übereinstimmende Zahlen darboten, wollte sich diese Constanz in dem einzigen Falle nicht herausstellen, wenn die Spannung der Batterie durch einfachen Funkenüberschlag über *KL* (Fig. 15, Taf. I) gemessen werden sollte. Bei einigem Nachdenken wird man bald den Grund hiervon einsehen. Ist die Batterie durch *CD* vollkommen geladen, so tritt ein kleiner Funke auf *DM* und theilt diesem Stücke dieselbe Spannung mit; ist sie gerade so grofs, dafs sie auch die Luft zwischen *K* und *L* durchbrechen kann, so geht der Funke weiter und die ganze Batterie entladet sich; wo nicht, mufs man die Maschine weiter drehen, bis ein neuer Funke überspringt. Mit dem ersten Funken indefs kommt die ganze Elektricität in Erschütterung, und in dieser Wallung liegt offenbar der Grund zu den beobachteten Differenzen. Es bleibt also hier nichts übrig, als die Ladung der Batterie nicht, wie ich es in der letzten Abhandlung rieth, und es hier anfänglich versuchte, durch den Funkenmesser selbst, sondern vielmehr nach dem Auslader ganz in der Weise zu bestimmen, der ich früher gefolgt war. Ich stellte also die Kugeln des Ausladers in fünf verschiedene Distanzen,

die gut markirt waren, um sie zu jeder Zeit in gleicher Weise wieder zu erhalten, und bestimmte aus Vergleichen mit dem Funkenmesser die Ladungen der Batterie für diese Distanzen zu 32,50 36,00 39,50 43,00 und 46,50 SW. Sonach entsteht nur noch in Bezug auf die letzte Abhandlung die Frage nach der Gültigkeit der dort aufgenommenen Correction von $\frac{1}{3}\pi$ bis $\frac{1}{4}\pi$ der Ladung. Nach fünf Versuchen, in welchen ich hier die Ladung nach dem Funkenmesser bestimmt hatte, giebt derselbe aus der Vergleichung der Angaben bei eingeschalteten 4' K. in *MN* (Fig. 15, Taf. I) mit den Angaben, wo die Ladung unmittelbar nach dem Auslader genommen wurde, die Ladung der Batterie zu 36,41 40,06 36,17 40,65 35,91 im Mittel zu 37,84 an, während der Auslader 40,00 erfordert. Hiernach sind die Angaben des Funkenmessers eher zu klein als zu groß, und wenn sich nach den frühern Beobachtungen noch eine Correction zu Gunsten des Ausladers hervorstellte, so kann diese sicher nur zu klein, keineswegs aber zu groß genommen worden seyn. Die hier vorliegende Differenz findet, wie ich glaube, ihre Erklärung in der Form des frühern Ausladers, der mit seinen langen Armen die Ladungen der Batterie nicht ganz genau angab, weil sich auf beiden Kugeln die während der Ladung der Lane'schen Flasche im Innern und Außern der Batterie freiwerdenden Elektricitäten nicht gleichmäßig vertheilten. Jedenfalls war eine kleine Correction dort nothwendig, die hier nun, wo der Auslader mit dem Funkenmesser correspondirt, ganz außer Acht fällt. — So mögen denn die Beobachtungen folgen, welche mit einer nur aus zwei Flaschen bestehenden Batterie erhalten wurden. Zuerst blieb der Schließungsdraht unverändert und es wurden nach und nach 2', 4', 8', 12' K. in *MN* eingeschaltet, und damit die nachstehenden Angaben gewonnen. Die erste Columnne giebt die Ladung der Batterie an, die zweite die beiden Werthe der Schraubenumdrehungen, die dritte das Mittel derselben, die vierte die diesem Stande der Kugeln entsprechende Schlagweite, die fünfte endlich die Reduction derselben auf eine Ladung der Batterie = 40,00.

1. 2' K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
43,00	0,16	0,15 $\frac{1}{2}$	0,15 $\frac{1}{2}$	7,00	6,51
43,00	0,16	0,16 $\frac{1}{2}$	0,16 $\frac{1}{2}$	7,14	6,64
46,50	0,18 $\frac{1}{2}$	0,17 $\frac{1}{2}$	0,18	7,65	6,58
46,50	0,17 $\frac{1}{2}$	0,17 $\frac{1}{2}$	0,17 $\frac{1}{2}$	7,51	6,46

Mittel=6,55.

2. 4' K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,26	0,26	0,26	9,97	12,27
32,50	0,25 $\frac{1}{2}$	0,25 $\frac{1}{2}$	0,25 $\frac{1}{2}$	9,83	12,10
36,00	0,29 $\frac{1}{2}$	0,29 $\frac{1}{2}$	0,29 $\frac{1}{2}$	10,98	12,20
36,00	0,30	0,30	0,30	11,12	12,35
39,50	1,1 $\frac{1}{2}$	1,1 $\frac{1}{2}$	1,1 $\frac{1}{2}$	12,12	12,27
39,50	1,2	1,2 $\frac{1}{2}$	1,2 $\frac{1}{2}$	12,27	12,42
43,00	1,6 $\frac{1}{2}$	1,6	1,6 $\frac{1}{2}$	13,30	12,37
43,00	1,6	1,5	1,5 $\frac{1}{2}$	13,11	12,20
46,50	1,9 $\frac{1}{2}$	1,9 $\frac{1}{2}$	1,9 $\frac{1}{2}$	14,15	12,17
46,50	1,9 $\frac{1}{2}$	1,9 $\frac{1}{2}$	1,9 $\frac{1}{2}$	14,15	12,17

Mittel=12,25.

3. 8' K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,15 $\frac{3}{4}$	1,15 $\frac{1}{2}$	1,15 $\frac{5}{8}$	15,76	19,40
32,50	1,14	1,13 $\frac{1}{2}$	1,13 $\frac{3}{4}$	15,25	18,77
36,00	1,22 $\frac{1}{2}$	1,22	1,22 $\frac{1}{4}$	17,46	19,40
36,00	1,23 $\frac{1}{2}$	1,22	1,22 $\frac{1}{2}$	17,59	19,54
39,50	1,28	1,28 $\frac{1}{2}$	1,28 $\frac{1}{4}$	19,02	19,26
39,50	1,29	1,28	1,28 $\frac{1}{2}$	19,11	19,35
43,00	2,2 $\frac{1}{2}$	2,2	2,2 $\frac{1}{4}$	20,58	19,14
43,00	2,2 $\frac{1}{2}$	2,3	2,2 $\frac{3}{4}$	20,70	19,26
46,50	2,8 $\frac{1}{2}$	2,8 $\frac{1}{2}$	2,8 $\frac{1}{2}$	22,14	19,04
46,50	2,8	2,8 $\frac{1}{2}$	2,8 $\frac{1}{4}$	22,08	18,99

Mittel=19,22.

4. 12' K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,25 $\frac{1}{2}$	1,27	1,26 $\frac{1}{4}$	18,52	22,79
32,50	1,26 $\frac{1}{2}$	1,26	1,26 $\frac{1}{4}$	18,52	22,79
36,00	2,2 $\frac{1}{2}$	2,3 $\frac{1}{2}$	2,3	20,75	23,05
36,00	2,2	2,1 $\frac{1}{2}$	2,1 $\frac{1}{4}$	20,45	22,72
39,50	2,10 $\frac{1}{2}$	2,11	2,10 $\frac{1}{2}$	22,71	22,99
39,50	2,10	2,10	2,10	22,52	22,80
43,00	2,16 $\frac{1}{2}$	2,16	2,16 $\frac{1}{4}$	24,08	22,40
43,00	2,17 $\frac{1}{2}$	2,18	2,17 $\frac{3}{4}$	24,45	22,75
46,50	2,25 $\frac{1}{2}$	2,23 $\frac{1}{2}$	2,24 $\frac{1}{2}$	26,14	22,49
46,50	2,25 $\frac{1}{2}$	2,26	2,25 $\frac{1}{2}$	26,39	22,70

Mittel=22,75.

Ferner wurden vor dem Auslader 4' K. in den Schließungsdraht eingefügt, weil es sich an dieser Stelle am bequemsten thun liefs. Die neuen Beobachtungen mit 4', 8', 12' K., also mit Ausschluss von 2' K., das eine zu kleine Schlagweite bedingte, gaben folgende Zahlen:

5. 4' K. Schließungsdraht um 4' K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,14	0,14	0,14	6,51	8,01
36,00	0,17	0,17 $\frac{1}{2}$	0,17 $\frac{1}{4}$	7,42	8,24
39,50	0,20	0,20 $\frac{1}{2}$	0,20 $\frac{1}{4}$	8,30	8,40
43,00	0,23 $\frac{1}{2}$	0,23	0,23 $\frac{1}{4}$	9,17	8,52
46,50	0,26 $\frac{1}{2}$	0,26	0,26 $\frac{1}{4}$	10,04	8,63

Mittel = 8,36.

6. 8' K. Schließungsdraht um 4' K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,1 $\frac{1}{2}$	1,1 $\frac{1}{2}$	1,1	11,94	14,63
36,00	1,6 $\frac{1}{2}$	1,7	1,6 $\frac{1}{4}$	13,30	14,78
39,50	1,12	1,11	1,11 $\frac{1}{4}$	14,68	14,86
43,00	1,17	1,16	1,16 $\frac{1}{2}$	15,97	14,86
46,50	1,22	1,21	1,21 $\frac{1}{2}$	17,27	14,85

Mittel = 14,79.

7. 12' K. Schließungsdraht um 4' K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,11 $\frac{1}{2}$	1,11 $\frac{1}{2}$	1,11 $\frac{1}{2}$	14,68	18,07
36,00	1,19	1,18	1,18 $\frac{1}{2}$	16,49	18,32
39,50	1,26 $\frac{1}{2}$	1,26	1,26 $\frac{1}{4}$	18,53	18,76
43,00	2,1 $\frac{1}{2}$	2,1 $\frac{1}{2}$	2,1 $\frac{1}{2}$	20,25	18,84
46,50	2,6 $\frac{1}{4}$	2,6 $\frac{1}{2}$	2,6 $\frac{1}{4}$	21,62	18,60

Mittel = 18,52.

Gehen wir zur Berechnung dieser Beobachtungen von der natürlichsten Annahme aus, dass die freie Spannung der Elektrizität auf jedem Drahte seiner Länge porportional verschwindet, und zwar, dass im Innern der Batterie die Schlagweite = 40,00, auf der Außenseite = 0 ist, nehmen wir dazu, dass zwischen den Kugeln des Ausladers ein Sprung in der Spannung vorhanden seyn mag, der durch eine bestimmte Drahtlänge repräsentirt werden kann, so ist, wenn die Länge des Schließungsdrahtes aufser dem in *MN* ein-

geschalteten Draht $=x$ gesetzt wird und die Länge dieses eingeschalteten Drahtes $=l$, die Differenz der Spannungen in den Punkten M und N oder die beobachtete reducirte Schlagweite offenbar der $\frac{l+x}{l}$ -te Theil von 40,00. Hier-
nach geben die vier ersten Reihen:

$$\begin{array}{rcl} \frac{2}{2+x} = \frac{6,55}{40,00} & \text{und daraus } x=10,23 \\ \frac{4}{4+x} = \frac{12,25}{40,00} & - & - & x=9,07 \\ \frac{8}{8+x} = \frac{19,22}{40,00} & - & - & x=8,65 \\ \frac{12}{12+x} = \frac{22,75}{40,00} & - & - & x=9,10. \end{array}$$

Ferner erhält man aus den drei andern Reihen, wenn der um 4' K. verlängerte Schließungsdraht $=x'$ gesetzt wird:

$$\begin{array}{rcl} \frac{4}{4+x'} = \frac{8,36}{40,00} & \text{und daraus } x'=15,14 \\ \frac{8}{8+x'} = \frac{14,79}{40,00} & - & - & x'=13,64 \\ \frac{12}{12+x'} = \frac{18,52}{40,00} & - & - & x'=13,92. \end{array}$$

Diese Berechnung bietet wenig Befriedigendes dar; denn da die Länge des Schließungsdrahtes außer dem Auslader im ersten Falle nur 6', im zweiten nur 10' K. beträgt, so kommen auf die im Auslader oder auch anderswo sprungweise verschwindende Spannung ganz ungleiche Zahlen, nämlich 4,23 3,07 2,65 3,10 5,14 3,64 3,92. Diesen Uebelstand mehrt die folgende Beobachtung. Als ich den zweiten Auslader, welchen ich besitze und der dem gebrauchten ganz gleich ist, hinter dem Funkenmesser in den Schließungsdraht einfügte und die Kugeln desselben in einer solchen wechselnden Distanz aufliefs, daß der Funke gerade noch ohne Anstofs überspringen konnte, so erhielt ich, indem 4' K. in den Funkenmesser eingelegt waren, folgende Zahlen:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,24 $\frac{1}{2}$	0,24	0,24 $\frac{1}{4}$	9,38	11,54
36,00	0,28 $\frac{1}{2}$	0,28	0,28 $\frac{1}{4}$	10,19	11,32
39,50	0,31 $\frac{1}{2}$	0,31 $\frac{1}{2}$	0,31 $\frac{1}{4}$	11,54	11,68
43,00	1,4	1,4 $\frac{1}{4}$	1,4 $\frac{1}{4}$	12,79	11,90
46,50	1,7	1,8	1,7 $\frac{1}{2}$	13,65	11,74

Mittel=11,64.

Hiermit x'' die Länge des Schließungsdrahtes aus $\frac{4}{4+x'}$
 $= \frac{11,64}{40,00}$ berechnet, giebt $x'' = 9,75$, was mit dem frühern
 correspondirenden Werthe $x = 9,07$ verglichen für den Aus-
 lader nur eine Länge von 0,7 K. zuläfst, welche Länge nach
 einem Ueberschlage gerade auf die Metalltheile des Ausla-
 ders aufgeht, also im Funken selbst keinen Sprung der Span-
 nung gestattet. Findet sich aber ein solcher Sprung nicht
 einmal beim Funken, so kann er sicher noch weniger an
 Stellen vorkommen, wo metallische Berührung da ist. So
 viel ich absehe, bleibt hier nur eine einzige Annahme übrig,
 nämlich dafs die Elektrizität nicht mit ihrer ganzen Span-
 nung abspringt, sondern dafs die sich entladende und auf
 dem Drahte abgeleitete Elektrizität durch irgend eine ihr
 zukommende Kraft die Sprungweite um eine bestimmte Di-
 stanz verringert. Nach dieser Annahme hätte man die ge-
 fundenen Zahlen um einem constanten Werth $= m$ zu ver-
 größern. Setzt man also $m = 2,61$ und die Länge des Aus-
 laders $= 0,7$, demnach die Länge x des Schließungsdrahtes
 für No. 1—4 $= 6,7$ K., und für No. 5—7 $= 10,7$ K., so
 erhält man nach der Formel

$$\frac{l}{l+x} = \frac{SW+m}{40,00}$$

folgende Tabelle:

l.	Schldr. = 6,7 K.		Schldr. = 10,7 K.	
	SVV. beob.	SVV. ber.	SVV. beob.	SVV. ber.
2' K.	6,55	6,58	—	—
4' K.	12,25	12,34	8,36	8,28
8' K.	19,22	19,16	14,79	14,50
12' K.	22,75	23,06	18,52	18,53

Die Uebereinstimmung ist so groß, dafs die auch im
 Folgenden bestätigte Annahme kaum bezweifelt werden kann,
 und diess gerade um so weniger, als sich damit zur Lösung
 der obigen Fragen die ganz einfache Thatsache hervorstellt,
 dafs auf einem durchweg gleichartigen Schließungsdrahte die
 freie Spannung von der Innenseite der Batterie nach ausen
 hin ohne allen Sprung, weder bei den Kugeln des Ausla-

ders, noch an irgend einer andern Stelle, vollkommen proportional zu den Längen abnimmt.

Nach diesen Versuchen haben wir ferner die Abnahme der Spannung auf einem Drahte von verändertem Durchmesser zu bestimmen. Hierzu liefs ich aus dem bisher gebrauchten Kupferdrahte vier feinere Sorten ziehen, von denen die feinste einen Durchmesser von 0,104 Linien hat. Ich nahm zuerst 4' von diesem feinen Drahte und schaltete sie in den Funkenmesser ein, während der übrige Schließungsbogen in seiner ursprünglichen Länge blieb. Die Beobachtungen gaben:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red SVV.
32,50	0,30	0,30	0,30	11,10	13,66
36,00	1,3	1,2	1,2 $\frac{1}{2}$	12,33	13,70
39,50	1,7	1,8	1,7 $\frac{1}{2}$	13,63	13,80
43,00	1,11 $\frac{1}{2}$	1,11 $\frac{1}{2}$	1,11 $\frac{1}{2}$	14,67	13,65
46,50	1,16 $\frac{1}{2}$	1,17	1,16 $\frac{3}{4}$	16,05	13,81
46,50	1,16 $\frac{1}{2}$	1,16	1,16 $\frac{1}{4}$	15,92	13,70

Mittel = 13,72.

Hiermit l aus der Formel $\frac{l}{l+6,7} = \frac{13,72 + m}{40,00} = \frac{16,33}{40,00}$

berechnet, findet sich $l=4,62$, d. h. der feine Draht wirkt auf die Verminderung der Spannung ebenso ein, als es ein Kupferdraht der frühern Sorte von 4',62 Länge gethan haben würde. Dieser Werth ist meinen frühern Beobachtungen über die compensirten Drahtlängen völlig conform, allein da er nur wenig von 4' abweicht, so zeigt er die Unmöglichkeit, auf experimentellem Wege die einander entsprechenden Längen der Drähte als Functionen ihrer Radien aufzufinden. Jede Formel würde offenbar zu viel Willkürliches enthalten. Hiermit stand ich von fernern Beobachtungen ab. — Doch fragt es sich hier, wie wir uns die Wirkung dieses feinen Drahtes denken wollen. Da in gleichen Zeiten gleiche Quantitäten Elektrizität durch den stärkern und den feinen Draht hindurchgehen, die Elektrizität aber auf dem letztern der verkleinerten Oberfläche oder des verkleinerten Querschnitts wegen enger zusam-

mengezogen wird, so entsteht ohne allen Zweifel auf ihm eine stärkere Spannung, die nach der Innen- und Aufsen- seite der Batterie zu die Spannung zurückhält, also dort ein Aufstauen, hier ein Abströmen verursacht, und somit an seinen beiden Endpunkten in *M* und *N* eine größere Differenz der Spannungen verursacht, als sonst bei 4' stär- kern Draht stattfinden würde. Nur sollte man meinen, dafs ein solches Zusammendrängen der Elektricität auf eine fünf- mal kleinere Oberfläche oder in einen fünfundzwanzigfach kleinern Querschnitt einen größern Effect als den beob- achteten hervorbringen müßte, und man dürfte deshalb wohl geneigt seyn, für die Schwingungen der Elektricität nicht blofs den Draht allein, sondern auch die umgebende Luft oder vielmehr den Aether hinzuzunehmen, damit der Draht gewissermafsen nur der nothwendige Anhalt werde, an wel- chen sich die weiter hinausgehenden Schwingungen knüpfen. Doch ich will diese für jetzt noch zu kühne Hypothese über- gehen und die weitem Facta einfach referiren. — Schaltet man bei unverändertem Schließungsdrahte in *M* und *N* des Funkenmessers zugleich zwei Kupferdrähte (erste Sorte) so ein, dafs sie nach entgegengesetzten Seiten liegen, zuerst 4' und 4' K., dann 4' und 8' K., so erhält man folgende An- gaben:

1. 4' und 4' K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
39,50	0,14 $\frac{1}{2}$	0,14 $\frac{1}{2}$	0,14 $\frac{1}{2}$	6,62	6,70
39,50	0,15 $\frac{1}{2}$	0,15	0,15 $\frac{1}{2}$	6,85	6,93
43,00	0,17 $\frac{1}{2}$	0,17	0,17 $\frac{1}{2}$	7,43	6,91
43,00	0,17	0,18 $\frac{1}{2}$	0,17 $\frac{3}{4}$	7,57	7,04
46,50	0,19 $\frac{1}{2}$	0,18 $\frac{1}{2}$	0,19	7,94	6,84
46,50	0,20	0,19 $\frac{1}{2}$	0,19 $\frac{3}{4}$	8,15	7,01

Mittel = 6,90.

2. 4' und 8' K.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,17	0,16	0,16 $\frac{1}{2}$	7,21	8,89
32,50	0,17	0,17 $\frac{1}{2}$	0,17 $\frac{1}{4}$	7,42	9,14
36,00	0,19 $\frac{1}{2}$	0,19	0,19 $\frac{1}{4}$	8,01	8,90
36,00	0,20	0,20 $\frac{1}{2}$	0,20 $\frac{1}{4}$	8,30	9,22

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
39,50	0,22 $\frac{1}{2}$	0,22 $\frac{1}{2}$	0,22 $\frac{5}{12}$	8,93	9,04
39,50	0,21	0,21 $\frac{1}{2}$	0,21 $\frac{1}{4}$	8,59	8,70
43,00	0,25	0,24	0,24 $\frac{1}{4}$	9,63	8,95
43,00	0,26 $\frac{1}{2}$	0,26	0,26 $\frac{1}{4}$	10,13	9,40
46,50	0,28 $\frac{1}{2}$	0,28 $\frac{1}{2}$	0,28 $\frac{3}{4}$	10,67	9,17
46,50	0,29 $\frac{1}{2}$	0,29 $\frac{1}{2}$	0,29 $\frac{1}{2}$	10,96	9,42

Mittel = 9,08.

Die Berechnung giebt für den zwiefachen Draht 4' und 4' K. die gleichwirkende Länge eines einfachen Drahtes

$l = 2,09$ aus $\frac{l}{l+6,7} = \frac{6,90+2,61}{40,00}$, und für den zwiefachen

Draht 4' und 8' K. aus $\frac{l'}{l'+6,7} = \frac{9,08+2,61}{40,00}$ die gleich-

wirkende Länge eines einfachen Drahtes $l' = 2,77$. Nun wissen wir, daß auf jeden Zweig der 4' und 4' K. die halbe Elektrizität kommt, ebenso bei den Zweigen 4' und 8' K. auf jenen $\frac{2}{3}$, auf diesen $\frac{1}{3}$ des Stromes; demnach sinkt die Spannungsdifferenz bei zwei Zweigen auf denjenigen Theil der durch den einzelnen Zweig, wenn er allein genommen wäre, bewirkten Spannungsdifferenz zurück, welchen seine Stromstärke im Verhältniß zur ganzen ausdrückt. Man erhält so im ersten Falle 2,00 statt 2,09, im andern 2,67 statt 2,77 für l und l' . Die kleinen Differenzen finden in der nachfolgenden Beobachtung ihre volle Erklärung. Man hüte sich nämlich aus dieser Thatsache zu folgern, daß die Abnahme des Spannungsunterschiedes allein von der Vertheilung der Elektrizität auf die beiden Drähte abhängt, ohne dabei ihre Lage gegen einander zu beachten. Denn verbindet man die beiden 4' langen Drähte durch Umwicklung einiger Stellen mit etwas Seide so mit einander, daß sie gewissermaßen nur einen Draht bilden, so giebt dieser in den Funkenmesser eingefügt nachstehende Zahlen:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,24	0,23 $\frac{1}{2}$	0,23 $\frac{3}{4}$	9,30	11,45
36,00	0,27	0,28	0,27 $\frac{1}{2}$	10,40	11,55
39,50	0,31 $\frac{1}{2}$	1,0	0,31 $\frac{3}{4}$	11,61	11,75
43,00	1,4	1,3	1,3 $\frac{1}{2}$	12,59	11,71
46,50	1,6	1,6 $\frac{1}{2}$	1,6 $\frac{1}{4}$	13,30	11,44

Mittel = 11,58,

und repräsentirt aus $\frac{l}{l+6,7} = \frac{11,58+2,61}{40,00}$ wieder eine Länge von 3',68 K. In diesem Falle gelten also beide Drähte für einen einfachen, nur an Durchmesser stärkern. Dasselbe Verhältniss zeigte auch, wie zu erwarten war, der feine Kupferdraht; 4' und 4' getrennt von einander eingeschaltet gaben in einer Beobachtung die reducirte SW. = 8,25, dagegen nur sehr lose mit einander umschlungen 11,68; sie repräsentirten also im erstern Falle eine Länge von 2',50 K., im andern von 3',72 K. — Nach diesen That- sachen entsteht noch die Frage nach der Spannung, welche auf den von einander getrennten Zweigen stattfindet. Man bilde also einen Schliessungsdraht wie in Fig. 17, Taf. I so, dafs von der Innenseite *I* der Batterie (aus zwei Flaschen) erst 2' K. nach dem Auslader *A* gehen, von *B* 1' K. nach dem Quecksilbernaf *E*; hier spalte sich der Strom in zwei Drähte von 4' K. nach *F* und von 2' K. nach *M* dem ersten Napfe des Funkenmessers und wieder 2' K. nach *F*; endlich gehen 4' K. von *F* nach *N* dem zweiten Napfe des Funkenmessers und von *N* 3' K. nach *Z* der Aussen- seite der Batterie. Man bilde also einen Schliessungsdraht, der erst einen Draht von 3',7 Länge hat, dann zwei Zweige jeden von 4', endlich wieder einen vereinigten Draht von 7' Länge, und verbinde durch den Funkenmesser die Mitte *M* des einen Zweiges mit der vereinigten Leitung in *N* 3' vor der Aussen- seite der Batterie. Die Beobachtungen werden jetzt die Spannungsdifferenz in *M* und *N* angeben. Da die beiden Zweige zusammen nach dem Obigen eine ein- fache Drahtlänge von 2',09 repräsentiren, so folgt die Span- nung *p* in *N* unzweifelhaft aus $\frac{3}{3,7+2,09+7} = \frac{p}{40,00}$ also $p=9,38$. Für *M* dagegen kommen zwei Ansichten in Be- trachtung. Denkt man sich nämlich beide Zweige zusam- men und *M* in der Mitte, so ist aus $\frac{3+4+1,045}{3,7+2,09+7} = \frac{p'}{40,00}$ die gemeinsame Spannung $p'=25,16$. Da nun aber auf dem Zweige durch *M* nur die Hälfte der Elektrizität hin-

durchgeht, so kann entweder, wie es vielleicht am einfachsten scheint, die Spannung in $M \frac{1}{2} p' \text{ seyn} = 12,58$, oder sie könnte auch nichts desto weniger $= p' \text{ seyn}$, so daß die beiden getrennten Zweige trotz der verringerten Stromstärke eine Spannung hätten, wie sie ihrem Orte im Schließungsbogen zukäme. Im ersten Falle wird der Funkenmesser $12,58 - 9,38 - m = 0,59$, im andern $25,16 - 9,38 - m = 13,17$ geben, also ganz verschiedene Werthe. Die Beobachtungen lieferten:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
39,50	1,5 $\frac{1}{2}$	1,5	1,5 $\frac{1}{2}$	13,07	13,23
43,00	1,9 $\frac{1}{2}$	1,9	1,9 $\frac{1}{2}$	14,08	13,10
46,50	1,14	1,13 $\frac{1}{2}$	1,13 $\frac{1}{2}$	15,25	13,12
Mittel = 13,15.					

Dieser Werth entscheidet für die zweite Ansicht. Durch die vorstehenden Beobachtungen ist also erwiesen, daß zwei von einander getrennte Zweige, in ihrer Wirkung dem feinen Drahte gerade entgegengesetzt, die Spannung des übrigen Schließungsdrahtes auf sich hineinziehen und damit die Differenz der Spannungen in ihren Endpunkten im Verhältniß zu der in ihnen geminderten Quantität der Elektrizität vermindern; dagegen trotz der geringern Stromstärke, welche jeder von ihnen erhält, doch zu der höhern, ihrem Orte im Schließungsbogen angemessenen Spannung gelangen.

Zur weitem Untersuchung des vorliegenden Gegenstandes nahm ich hierauf Platindraht von 0,081 Linien Durchmesser. Ich liefs den übrigen Schließungsbogen unverändert, nahm die Batterie mit zwei Flaschen, und schaltete erst 2', dann 4' Pl. in den Funkenmesser ein. Es ergab sich

1. 2' Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,15 $\frac{1}{2}$	0,16	0,15 $\frac{1}{2}$	7,00	8,62
36,00	0,19 $\frac{1}{2}$	0,19 $\frac{1}{2}$	0,19 $\frac{1}{2}$	8,08	8,98
39,50	0,23	0,24	0,23 $\frac{1}{2}$	9,24	9,35
43,00	0,26 $\frac{1}{2}$	0,26	0,26 $\frac{1}{2}$	10,14	9,43
46,50	0,28 $\frac{1}{2}$	0,29	0,28 $\frac{1}{2}$	10,75	9,25

2. 4' Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SWV.	Red. SWV.
32,50	$1,1\frac{1}{2}$	1,0	$1,1\frac{1}{4}$	11,75	14,52
32,50	$1,1\frac{1}{2}$	1,1	$1,1\frac{1}{4}$	12,00	14,77
36,00	$1,7\frac{1}{2}$	1,6	$1,6\frac{3}{4}$	13,43	14,92
36,00	$1,6\frac{1}{2}$	1,6	$1,6\frac{1}{4}$	13,30	14,77
39,50	$1,12\frac{1}{2}$	$1,12\frac{1}{2}$	$1,12\frac{1}{2}$	14,93	15,11
39,50	1,13	$1,13\frac{1}{2}$	$1,13\frac{1}{4}$	15,12	15,31
43,00	$1,18\frac{1}{2}$	$1,17\frac{1}{2}$	1,18	16,36	15,22
43,00	1,18	$1,17\frac{1}{2}$	$1,17\frac{3}{4}$	16,29	15,15
46,50	1,23	$1,22\frac{1}{2}$	$1,22\frac{3}{4}$	17,59	15,13

Ferner wurden in den Schließungsdraht vor dem Auslader 4' K. eingeschaltet; dabei gaben:

3. 4' Pl. Schließungsdraht um 4' K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SWV.	Red. SWV.
36,00	$0,27\frac{1}{2}$	0,27	$0,27\frac{1}{4}$	10,33	11,48
39,50	$1,1\frac{1}{2}$	1,1	$1,1\frac{1}{4}$	12,00	12,15
43,00	1,5	$1,5\frac{1}{2}$	$1,5\frac{1}{4}$	13,04	12,13
46,50	1,9	$1,9\frac{1}{2}$	$1,9\frac{1}{4}$	14,08	12,11

Auffallend ist in diesen Reihen die Abnahme der SW. bei geringern Ladungen der Batterie, ein Umstand, der früher nicht vorgekommen war. Die vorliegenden Verhältnisse liefern jedoch den Grund hiervon. Da nämlich der dünne Platindraht die Spannung auf dem übrigen Schließungsbogen zurückdrängt, so wird eine kleine Zeit vergehen, bis die dadurch veranlasste Störung in's Gleichgewicht gesetzt ist; in dieser, wenn auch noch so kurzen Zeit ist die Ladung der Batterie schon etwas heruntergesunken, und daraus folgt eine Abnahme der SW., die besonders bei nicht nachhaltiger Elektrizität hervortritt. Besonders des Folgenden wegen habe ich geglaubt die vorstehenden Belege anführen zu müssen. Um nun die Elektrizität nachhaltiger zu machen, nahm ich zu den nachstehenden Versuchen drei Flaschen in die Batterie und entfernte damit den störenden Umstand fast gänzlich. Die Beobachtungen geben bei unverändertem Schließungsdrahte:

1. 2' Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,18	0,18 $\frac{1}{2}$	0,18 $\frac{1}{4}$	7,72	9,51
36,00	0,22	0,22 $\frac{1}{2}$	0,22 $\frac{1}{4}$	8,88	9,87
39,50	0,25	0,24 $\frac{1}{3}$	0,24 $\frac{2}{3}$	9,60	9,72
43,00	0,28	0,27 $\frac{1}{2}$	0,27 $\frac{3}{4}$	10,47	9,74
46,50	0,31	0,31	0,31	11,40	9,81

Mittel=9,73.

2. 4' Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,2 $\frac{1}{2}$	1,3	1,2 $\frac{3}{4}$	12,39	15,25
36,00	1,9	1,9 $\frac{1}{2}$	1,9 $\frac{1}{4}$	14,08	15,64
39,50	1,14 $\frac{1}{4}$	1,13	1,13 $\frac{5}{8}$	15,22	15,41
43,00	1,19	1,20	1,19 $\frac{1}{2}$	16,75	15,58
46,50	1,26	1,26	1,26	18,46	15,82

Mittel=15,54.

3. 6' Pl.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,16 $\frac{1}{2}$	1,16	1,16 $\frac{1}{4}$	15,90	19,57
36,00	1,22 $\frac{1}{2}$	1,24	1,23 $\frac{1}{4}$	17,72	19,69
39,50	1,30 $\frac{1}{3}$	1,31	1,30 $\frac{3}{4}$	19,68	19,92
43,00	2,5 $\frac{1}{2}$	2,5 $\frac{1}{2}$	2,5 $\frac{1}{2}$	21,39	19,90
46,50	2,13	2,12	2,12 $\frac{1}{2}$	23,14	19,91

Mittel=19,80.

Ferner bei um 4' K. verlängertem Schließungsdrahte:

4. 4' Pl. Schließungsdraht um 4' K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	0,27	0,27 $\frac{1}{2}$	0,27 $\frac{1}{4}$	10,33	12,71
36,00	0,30	0,30 $\frac{1}{2}$	0,30 $\frac{1}{4}$	11,19	12,43
39,50	1,2 $\frac{1}{2}$	1,2 $\frac{1}{2}$	1,2 $\frac{1}{2}$	12,33	12,47
43,00	1,7 $\frac{1}{2}$	1,8	1,7 $\frac{3}{4}$	13,70	12,74
46,50	1,12	1,11	1,11 $\frac{1}{2}$	14,67	12,62

Mittel=12,59.

5. 6' Pl. Schließungsdraht um 4' K. verlängert.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,6	1,7	1,6 $\frac{1}{2}$	13,37	16,46
36,00	1,14	1,13 $\frac{1}{2}$	1,13 $\frac{3}{4}$	15,25	16,94
39,50	1,18 $\frac{1}{2}$	1,19	1,18 $\frac{3}{4}$	16,50	16,71
43,00	1,25 $\frac{1}{2}$	1,25	1,25 $\frac{1}{4}$	18,26	16,99
46,50	1,30 $\frac{1}{2}$	1,30	1,30 $\frac{1}{4}$	19,56	16,83

Mittel=16,80.

Endlich wurden 4' Pl. vor dem Auslader in den Schließungsdraht eingefügt und 8' K. in den Funkenmesser; hierbei ergab sich:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
36,00	0,30 $\frac{1}{2}$	0,29	0,29 $\frac{3}{4}$	11,03	12,25
39,50	1,1 $\frac{1}{2}$	1,1 $\frac{1}{2}$	1,1 $\frac{1}{2}$	11,81	11,95
43,00	1,6	1,6	1,6	13,24	12,32
46,50	1,9	1,9 $\frac{1}{4}$	1,9 $\frac{1}{4}$	14,08	12,12
Mittel = 12,16.					

Der sichern Berechnung wegen lag mir noch das Bedenken vor, ob, wie hier beim Platin, so auch früher beim Kupferdraht die Angaben des Funkenmessers etwas größer geworden seyn würden, wenn man drei Flaschen statt zwei in die Batterie genommen hätte. Ich schaltete also bei einer aus drei Flaschen gebildeten Batterie 8' K. in den Funkenmesser ein, während der Schließungsdrath unverändert war. Ich bekam:

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	1,16	1,15 $\frac{3}{4}$	1,15 $\frac{3}{4}$	15,80	19,45
36,00	1,22	1,21	1,21 $\frac{1}{2}$	17,26	19,20
39,50	1,27 $\frac{1}{2}$	1,27 $\frac{1}{4}$	1,27 $\frac{1}{4}$	18,85	19,08
43,00	2,2 $\frac{1}{4}$	2,2 $\frac{1}{4}$	2,2 $\frac{3}{4}$	20,61	19,18
46,50	2,9 $\frac{1}{2}$	2,10 $\frac{1}{2}$	2,10	22,52	19,37
Mittel = 19,26,					

also eine mit den frühern Beobachtungen vollkommen übereinstimmende Zahl. Hiernach kann zunächst die letzte Beobachtungsreihe ohne Weiteres berechnet werden. Setzt man

die Länge von 4' Pl. = l , so hat man $\frac{8}{l+14,7} = \frac{12,16+2,61}{40,00}$

und daraus $l=6,56$, so daß 4' Pl. dieselbe Wirkung als 6,56 K. hervorbringen. Schreitet man darauf zur Berechnung der fünf ersten Reihen, so wird man finden, daß sie auf keine Weise mit einander zu vereinigen sind, wenn man aus ihnen für 4' Pl. eine ähnliche Zahl erhalten und nicht m , was doch unmöglich ist, mit einem negativen Werthe einführen will. Da nun gegen $m=2,61$ kein Bedenken vorliegt, so hat man in den drei ersten Reihen die Länge von

4'

4' Pl. = 5'7 K. und in den beiden andern = 6'6 K. zu nehmen; damit erhält man folgende Zusammenstellung:

Schließungsdraht unverändert.			Schldr. um 4' K. verlängert.		
Eingesch. Dr.	SVV. beob.	SVV. ber.	Eingesch. Dr.	SVV. beob.	SVV. ber.
2' P. = 2'85 K.	9,73	9,33	—	—	—
4' P. = 2'70 K.	15,54	15,78	4' P. = 6'6 K.	12,59	12,65
6' P. = 2'55 K.	19,80	19,82	6' P. = 9'9 K.	16,80	16,61

Auch hier ist die Uebereinstimmung befriedigend zu nennen, weil die Beobachtungen der Verhältnisse wegen nicht ganz dieselbe Schärfe haben, wie die frühern mit stärkerem Kupferdraht. Die somit gefundene Thatsache, dafs bei vergrößertem Schließungsbogen der Platindraht wie ein etwas längerer Kupferdraht einwirkt, ist meinen frühern Beobachtungen über die compensirten Drahtlängen vollkommen entsprechend, auch läfst sich der Grund hiervon nach den bisherigen Vorlagen leicht einsehen. Schon oben bemerkte ich, dafs auf einem feinern Drahte wegen der zusammengedrängten Elektricität die Spannkraft wächst und dadurch auf den übrigen Theil des Schließungsbogens theils aufstauend, theils die Spannung vermindernd einwirkt. Diesem Andränge widersteht aber der übrige Schließungsbogen desto weniger oder desto mehr, einen je kleinern oder einen je größern Raum er durch seine Länge darbietet; ist er gröfser, so macht sich die Kraft des feinen Drahtes bemerklicher und er erscheint länger, ist er kleiner, so kann sich die Kraft weniger zeigen und der feine Draht erscheint kürzer.

Nehmen wir nun alle Thatsachen zusammen, die in dem Vorstehenden enthalten sind, so können wir auf die Vertheilung der Elektricität bei verzweigtem Schließungsdrahte, also auf den Gegenstand übergehen, den ich seit längerer Zeit durch Messungen mit dem Luftthermometer aufzuheben mich bemüht habe. Durch zahlreiche Versuche glaube ich bewiesen zu haben, dafs die Vertheilung in die Zweige sich umgekehrt zu den compensirten Längen derselben stellt. Unter compensirte Länge eines Drahtes ist aber jetzt die-

jenige Länge eines Normaldrahtes zu verstehen, die eine gleiche Spannungsdifferenz wie jener an ihren Endpunkten hervorbringt. Bezeichnen wir also den Spannungsunterschied an den Endpunkten eines Drahtes, dessen compensirte Länge $= l'$ sey, mit q' , mit C die Länge des übrigen Schließungsdrahtes, gleichfalls auf den Normaldraht reducirt, und mit Q die Spannung oder Schlagweite der Batterie, so erhält man l' aus $\frac{l'}{l' + C} = \frac{q'}{Q}$, also $l' = \frac{Cq'}{Q - q'}$; ebenso für einen zweiten Draht, der in denselben Schließungsbogen gebracht wird, $l'' = \frac{Cq''}{Q - q''}$, und hiermit $\frac{l''}{l'} = \frac{q''(Q - q')}{q'(Q - q'')}$, dieselbe Formel, die ich in der vorigen Abhandlung aufgestellt habe. Ferner lehren die vorstehenden Thatsachen, daß die compensirte Länge desselben Drahtes sich nicht gleich bleibt, sondern bei feinen Sorten mit der Länge des Schließungsbogens wächst; dieß ist wieder eine Thatsache, die ich früher mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatte. Nur ein einziges Bedenken liegt noch vor, das ich berühren muß, und um dessenwillen vielleicht noch einmal recht sorgsame Thermometerbeobachtungen zu machen sind, bei welchen die Zweige, nicht wie früher bei mir spiralförmig, sondern geradlinig eingeschaltet werden. Es fragt sich nämlich, ob man in die vorstehende Formel für q' , q'' die unmittelbar am Funkenmesser beobachteten Zahlen eintragen müsse, oder dieselben um m vermehrt, wonach sie erst den wahren Spannungsunterschied angeben. In der vorigen Abhandlung, in der ich die Verhältnisse noch nicht vollständig kannte, nahm ich die beobachteten Werthe unmittelbar in Rechnung und fand nahe die richtigen Resultate; nach den nun beendeten Untersuchungen scheint es jedoch nothwendig m hinzuzufügen, um für alle Fälle die Gültigkeit der Formel zu bewahren. Gehen wir zur Beurtheilung dieses Punktes auf die Thatsachen ein, wie sie eben vorliegen. Gesetzt der einfache Schließungsdraht enthalte 8' K., der eine Zweig 4' Pl. und der andere

12' K. Schaltet man zuerst nur 4' Pl. ein, so entsteht an seinen Endpunkten ein Spannungsunterschied, wie ihn etwa 6' K. hervorbringen würden, und dabei wird die Spannung auf dem einfachen Draht zurückgetrieben. Die 12' K. ebenso einzeln eingeschaltet geben den ihnen entsprechenden Spannungsunterschied, ohne noch weiter auf den einfachen Draht einzuwirken. Schaltet man jetzt beide Drähte zugleich ein, so theilt sich der Strom in die beiden Zweige, auf den Platindraht kommen $\frac{2}{3}$, auf den Kupferdraht $\frac{1}{3}$ der Stromstärke; auf beiden steigt wieder die Spannung und setzt sich im Allgemeinen in's Gleichgewicht, wenn an den beiden Endpunkten der Zweige der Spannungsunterschied so ist, daß beide Zweige zusammen gleich einem Draht von $\frac{1}{3}$ Länge der 12' K. oder von $\frac{2}{3}$ Länge der 4' Pl. wirken, was eben auf dasselbe hinauskommt. Allein das vollständige Gleichgewicht ist damit keineswegs schon hergestellt, denn der Platindraht wirkte rückwärts auf die übrigen 8' K. des Schließungsdrahtes ein, die 12' K. thaten es nicht; somit stehen jetzt die 12' K. im Nachtheil und werden etwas mehr Elektrizität als $\frac{1}{3}$ auf sich nehmen müssen, oder, was dasselbe ist, die compensirte Länge des Pl. wird sich etwas größer herausstellen. Wie groß dieser Unterschied ist, möchte durch Versuche schwer zu ermitteln seyn, da die gefundenen Zahlenwerthe zu nahe an einander rücken, um einen sichern Schluss zu erlauben; nur eine theoretische Betrachtung kann diese Aufgabe vollständig zum Schlusse bringen. Rechnet man indess nach der mitgetheilten Formel so, daß man zu q' , q'' die constante Größe m hinzunimmt, so wird man, wenn man die compensirten Längen feiner Drähte gegen einen längern Kupferdraht sucht, wie dies in der vorigen Abhandlung geschehen ist, den Werth des feinen Drahtes zu klein erhalten; läßt man dagegen m weg, so wird sich der Fehler ziemlich ausgleichen, wie die dortigen Beobachtungen zeigen. Wie die Sachen jetzt liegen, möchte ich rathen, durch den Funkenmesser nur die compensirten Längen von ziemlich gleich langen Drähten zu bestimmen, indem bei diesen es sich bis auf

eine unbedeutende Differenz ganz gleich bleibt, ob man *m* beachtet oder nicht; will man jedoch kürzere feine Drähte auf viel längere und stärkere beziehen, so lasse man lieber *m* weg, wobei man ein genaueres Resultat erlangen wird, als ohne solche Vorsicht. Allein diese Dinge betreffen nur Kleinigkeiten, nur geringe Correctionen in den Zahlenwerthen, sie stören im Allgemeinen die Grundsätze nicht, die ich bisher über die Verzweigung des Stromes aufgestellt habe, und an deren Richtigkeit nach den nun vorliegenden Thatsachen wohl kein Zweifel übrig bleiben dürfte. So haben uns denn diese Versuche ein bestimmtes Resultat gegeben, allein sie bringen von der andern Seite wieder neue Fragen vor, auf die wir die Antwort bei unsern jetzigen Kenntnissen schuldig bleiben müssen. Man hat bisher das Wesen der freien und gebundenen Elektricität auf verschiedene Weise definirt; ich will auf diese Streitfragen nicht eingehen, sondern nur ein Merkmal hervorheben, wodurch sich beide sicher nach der Meinung aller Physiker unterscheiden. Der freien Elektricität kommt eine Schlagweite zu, die gröfser oder geringer seyn kann, der gebundenen fehlt sie. Nun läuft nach den obigen Versuchen auf dem Schließungsdrahte durch alle Querschnitte mit gleicher Stärke die freie Elektricität im Innern der Batterie nach der gebundenen äußern, und verliert, je weiter sie kommt, desto mehr an Schlagweite. Wie ist also, werden wir fragen, der Zustand der Elektricität beschaffen, nach welchem dieselbe Quantität auf derselben Masse Metall vereinigt eine gröfsere oder geringere Schlagweite haben kann, was ist mit andern Worten halb, drittel u. s. w. freie oder gebundene Elektricität, und wie folgt dies Verhalten aus den bisherigen Definitionen? Vertheilt man ferner die Elektricität auf mehrere Zweige, wodurch erlangen diese geringern Quantitäten wieder vermehrte Spannung, ohne doch das Thermometer auf andere Weise zu afficiren, als es ihrer Quantität zukommt? Diefs sind sicherlich Fragen, zu denen die genügende Antwort fehlt.

Anhang. Bemerkungen zur Theorie des Blitzableiters.

Die Beziehungen der vorstehenden Untersuchungen auf die Theorie des Blitzableiters treten schon von selbst so deutlich hervor, daß es mir nur weniger Worte zu bedürfen scheint, um die Hauptpunkte festzustellen. Betrachtet man nämlich den Blitzableiter von C Fufs Länge, auf welchen der Blitz mit einer gewissen Schlagweite Q fällt, und auf welchem er bis zum Erdboden hin seine freie Spannung verliert, als den gleichförmigen Schließungsdraht einer elektrischen Batterie, so besitzt der elektrische Schlag in L Fufs Entfernung vom Erdboden eine Spannkraft $= \frac{L}{C} Q$,

und er vermag damit, da $m = 2,61$ hier in $\frac{2,61}{40,00} Q = 0,065 Q$ übergeht, auf einen nahe gebrachten Leiter, der gleichfalls zum Erdboden führt, noch mit einer Schlagweite $= \left(\frac{L}{C} - 0,065\right) Q$

überzuspringen. Von dem Widerstande, welchen dieser genäherte Leiter darbietet, wird im Allgemeinen diese Schlagweite in keiner Beziehung geändert, nur die Quantität der überströmenden Elektricität richtet sich nach dem umgekehrten Verhältniß der compensirten Längen dieses Leiters und der letzten L Fufs des Blitzableiters. Hiernach hat man von ganz schlechten Leitern in der Nähe der Blitzstange wohl kaum etwas zu besorgen, da wahrscheinlich ihre compensirten Längen auch beträchtlich sind, das Schlimmste dagegen von Drähten, selbst den feinsten, die continuirlich oder in kurzen Distanzen von einander getrennt zum Erdboden hingehen. (Man vergl. die Angaben von Reich; diese Ann. Bd. 65, S. 607.) Wo gerade solche gefährliche Stellen zu schützen sind, läßt sich nur der Gebrauch einer sehr hohen Blitzstange anrathen, die sich bei der gefährlichen Stelle in mehrere Arme spaltet. Die Höhe der Blitzstange C verringert dann die Schlagweite $\left(\frac{L}{C} - 0,065\right) Q$, und die Verzweigung verkleinert den Werth von L , ohne jedoch, wie das Frühere zeigte, die Spannung mit der Quan-

tität der Elektrizität herabzusetzen. Um ein Beispiel zu geben, so liege die gefährliche Stelle, wo ein Abspringen des Blitzes zu besorgen ist, 10 Fufs über dem vollkommen feuchten Erdboden; auf einer einfachen Blitzstange von 15 Fufs Höhe hat die Elektrizität an dem genannten Punkte noch 0,602 Q Schlagweite; nimmt man dagegen eine Blitzstange von 30' Höhe und läßt die unteren 12' in vier Arme sich spalten, so wird die Schlagweite auf 0,018 Q herabgebracht. Ich will zu dem Vorstehenden nur einige Belege beibringen. Die Batterie bestand aus drei Flaschen, der Schließungsdraht enthielt erst 2' K., dann den Auslader = 0,7 K. bis M , endlich noch 11' K., die bis zur Außenseite der Batterie reichten. Von der Stelle M ging über den Funkenmesser eine zweite Ableitung zum Erdboden, bestehend 1) aus 3' K., 2) aus 20' Neusilber V , 3) aus 20' Neus. V , die mit ihrem Ende in ein Trinkglas mit Wasser gingen, aus welchem in zwei bis drei Zoll Entfernung ein neuer Draht zur Außenseite der Batterie führte. Somit konnte die Schlagweite der Stelle M für diese drei Fälle bestimmt werden. Die Beobachtungen gaben:

Erster Fall.

Lad. d. Batt.	Umdr.		Mittel.	SVV.	Red. SVV.
32,50	2,3	2,4	2,3 $\frac{1}{2}$	20,90	25,72
36,00	2,14	2,13	2,13 $\frac{1}{2}$	23,40	26,00
39,50	2,25	2,24	2,24 $\frac{1}{2}$	26,14	26,47
43,00	3,3	3,1	3,2	28,52	26,53
46,50	3,11	3,11	3,11	30,77	26,47
Mittel = 26,49.					

Zweiter Fall.

43,00	3,5	3,5	3,5	29,27	24,21
46,50	3,13	3,13	3,13	31,27	26,90
Mittel = 27,05.					

Dritter Fall.

43,00	3,4	3,5	3,4 $\frac{1}{2}$	29,15	27,12
46,50	3,13	3,13	3,13	31,27	26,90
Mittel = 27,01.					

Zuerst zeigt sich hier wieder bei der bessern Ableitung im ersten Fall eine geringere Schlagweite, nur nicht so

auffallend wie in dem Beispiel der vorigen Abhandlung, wo die Länge des Kupferdrahts hinter der untersuchten Stelle noch bedeutender war. Den Grund dieser Erscheinung lehren die beiden ersten Beobachtungen in Reihe 1; es geht dem Abspringen ein neuer Gleichgewichtszustand auf dem Schließungsdrahte zuvor, der, je mehr Elektrizität sich entfernen will, ein desto nachhaltigeres Wirken der Elektrizität verlangt, oder, wenn dies nicht ist, ein Näherrücken der Kugeln, um den Funken sicher zu erhalten. Die Stelle M besitzt nach der Theorie eine SW. $= \frac{11 \times 40,00}{14,7} - 2,61 = 27,32$, was mit der Beobachtung übereinstimmt. Als noch 4' K. vor dem Auslader eingefügt waren, ergab sich bei einer Ableitung mit 3' K.

Lad. d. Batt.	Umdr.	Mittel.	SW.	Red. SW.
43,00	2,7 2,7	2,7	21,77	20,25
46,50	2,14 2,15	2,14½	23,64	20,34
Mittel = 20,30.				

Nach der Theorie ist SW. $= \frac{11 \times 40,00}{18,7} - 2,61 = 20,92$,

etwas zu groß wegen der bessern Ableitung. Ferner wurden hinter M zwei Zweige aus 4' und 8' K. eingelegt und danach 3' K. zur Batterie; die Ableitung am Funkenmesser bestand aus 20' Neus. Die Beobachtungen lieferten:

Lad. d. Batt.	Umdr.	Mittel	SW.	Red. SW.
43,00	2,11 2,9	2,10	22,52	20,94
46,50	2,19 2,18	2,19½	24,64	21,20
Mittel = 21,07.				

Die Theorie verlangt, da 4' K. und 8' K. = 2,77 K. ist, SW. $= \frac{5,77 \times 40,00}{9,47} - 2,61 = 21,67$, was hinreichend genau mit der Beobachtung übereinstimmt. Um auch ein Beispiel von dem Abspringen von einem Zweige zu geben, bildete ich zwischen dem 1' K. und den letzten 3' K. des Schließungsdrahtes zwei Zweige von 4' und 8' K. und brachte M des Funkenmessers in der Mitte der 8' K. an. 20' Neus. gingen zum Erdboden. Es fand sich:

Lad. d. Batt.	Umdr.	Mittel.	SW.	Red. SW.
43,00	1,24 1,24	1,24	17,91	16,67
46,50	2,0 1,31	1,31½	19,90	17,12
Mittel = 16,90.				

$$\text{Nach der Theorie ist SW.} = \frac{4,385 \times 40,00}{9,47} - 2,61 = 15,91,$$

hier etwas kleiner, weil sich wahrscheinlich die Zweige gegenseitig störten und deshalb einen größern Werth von 4' und 8' K. bedingen. — In Betreff des Blitzableiters wäre es nur noch wünschenswerth zu wissen, welche Länge man für den wenn auch ganz feuchten Erdboden in Anrechnung bringen müsse, da man wohl schwerlich die Vernichtung der Spannkraft unmittelbar von der Oberfläche des Bodens an rechnen darf. Ich habe mich indeß vergeblich bemüht, die compensirte Länge einer Verbindung zu ermitteln, in der zwei kurze Kupferdrähte bis auf den Grund eines weiten Trinkglases mit Wasser reichten und darin 2 bis 3 Zoll aus einander standen. Wurde diese Leitung in den Funkenmesser bei unverändertem Schließungsbogen eingeschaltet, so war das Ueberspringen und Ausbleiben der Funken bei einer Ladung der Batterie zu 46,50 von 2,0 bis 3,16 Umdrehungen so unregelmäßig, daß aus dem Versuche kein mittlerer Werth abgeleitet werden konnte; das Gleichgewicht muß sich hier zu langsam herstellen, als daß ein regelmäßiger und sich gleich bleibender Verlauf eintreten könnte. Als ich ferner das Ende des für die drei ersten Fälle eingerichteten Schließungsdrahtes durch Wasser hindurchgehen ließ, bekam ich bei einer Ladung der Batterie zu 46,50 an M mit einer Ableitung von 20' Neus. eine red. SW. = 27,97, mit einer Ableitung von 20' Neus. durch Wasser SW. = 28,19, endlich mit einer Ableitung von 3' K. SW. = 26,47. Doch mit geringern Ladungen der Batterie konnte ich nur kleinere Werthe bekommen. So reichen also auch diese Zahlen nicht hin, um die compensirte Länge des Wassers zu ermitteln.

Meiningen, 7. November 1845.

III. Ueber die galvanische Polarisation und elektromotorische Kraft in Hydroketten;

von E. Lenz und Saweljev.

(Aus dem *Bull. de la classe phys. math. de l'acad. d. scienc. de St. Petersb. T. V, p. 1.*)

1.

Wenn es jetzt allgemein anerkannt ist, daß die Stärke des galvanischen Stroms von zwei Ursachen bedingt wird, einerseits nämlich von der *elektromotorischen Kraft* der die Kette constituirenden Substanzen, andererseits aber von *ihrem Leitungswiderstande*, so ist es unzweifelhaft von der höchsten Wichtigkeit, jedes dieser beiden bedingenden Elemente der Kette mit der größten Sorgfalt zu studiren, und die Gesetze zu ermitteln, denen jedes von ihnen unterworfen ist. Allein trotz der vielen, z. B. über den Leitungswiderstand angestellten Untersuchungen sind wir doch weit davon entfernt, selbst hier das Phänomen vollständig ermittelt zu haben; so wissen wir zwar, wie der Widerstand der Flüssigkeiten von der Länge der durchlaufenen Schicht abhängt, wie er von ihrem Querschnitt bedingt wird (aber auch hier nur in dem Fall, daß dieser nahezu für die Elektroden derselbe ist); allein über den absoluten Werth desselben bei verschiedenen Flüssigkeiten, über dessen Abhängigkeit von der Temperatur etc., sind wir noch ganz und gar im Dunkeln. Noch weniger bestimmt sind unsere Kenntnisse von den elektromotorischen Kräften; sie sind bisher vorzüglich mit dem Elektrometer untersucht worden, allein dieses Instrument, welches keinen streng messenden Versuch zuläßt, und welches überhaupt bei großer Empfindlichkeit eine äußerst delicate Behandlung erfordert, um vor störender Einwirkung anderweitig wirkender Spannungselektricität gesichert zu seyn, hat in der That Resultate geliefert, die von Einigen ermittelt, von Anderen geradezu wi-

derstritten wurden, und die uns bisher so gut wie gar nichts nach wirklichem Maafse geliefert haben. Die Behandlung dieses Gegenstandes in der geschlossenen Kette wird ebenfalls sehr schwierig durch die beständigen Veränderungen, denen er unterworfen ist, und dieses ist ohne Zweifel die Ursache, weshalb wir, aufser einzelnen Bestimmungen, keine allgemeinen Untersuchungen besitzen.

Der nachfolgende Aufsatz soll einen Beitrag zur näheren Kenntniß der die elektromotorische Kraft bedingenden Umstände liefern; er enthält die Frucht zahlreicher Versuche, die seit langer Zeit begonnen und zum Theil wieder verworfen werden mußten, und die nach unserer eigenen Meinung keineswegs als den Gegenstand erschöpfend angesehen werden können, die aber dennoch über einige wichtige Punkte hinreichende Auskunft zu geben scheinen.

Die elektromotorische Kraft in der galvanischen Kette, man mag ihre Ursache im Contact oder in der chemischen Action suchen, wird jedenfalls auf den Stellen der Kette rege, wo die verschiedenartigen Elemente, welche die Kette construiren, mit einander in Berührung kommen; sie wird sich im Allgemeinen ändern, sobald die Natur der sich berührenden Substanzen sich ändert. Da nun eine solche Aenderung in der Regel durch den Strom selbst bewirkt wird, so muß die elektromotorische Kraft zum Theil eine Function des Stromes seyn, und wir werden daher darauf geführt, zweierlei elektromotorische Kräfte zu unterscheiden, *diejenige*, welche durch die ursprüngliche Anordnung der Kette bedingt wird, und *diejenige*, welche in Folge der Wirkung des in der Kette hervorgerufenen galvanischen Stroms eintritt. Diese Unterscheidung hat man in der That schon seit langer Zeit gemacht, und für die erste ursprüngliche Wirkung den Namen der *elektromotorischen Kraft* beibehalten, den zweiten Theil der Wirkung aber unter dem Namen *Polarisation der Elektroden* begriffen. Allein es ist rathsam, auch bei dieser Polarisation noch zweierlei zu unterscheiden, was nicht immer mit Sorgfalt geschehen ist, nämlich die *Aenderung der elektromotorischen Kraft*, die

durch chemische Veränderung der Elektrodenplatten bedingt wird, und *diejenige*, die nicht durch eine im gewöhnlichen Sinne genommene chemische Aenderung der Platten, sondern durch eine eigenthümliche Einwirkung der an ihnen auftretenden Gase entwickelt wird, und die sich, wie bekannt, in so hohem Grade merklich macht an Platin-Elektroden, welche in verdünnte Säure tauchen. Wir werden nur diese letzte Wirkung unter dem Namen *Polarisation der Platten* verstehen, die erstere aber mit der allgemeinen Benennung *Verminderung der elektromotorischen Kraft* bezeichnen. Es sind die Erscheinungen der Polarisation, die uns zunächst beschäftigen sollen.

2.

Es ist bekannt, daß das Agometer nach einer von Wheatstone zuerst angegebenen Anwendung besonders geeignet ist zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft; dieser Methode haben wir uns durchgängig bedient, dabei aber die im *Bulletin (Classe phys.-math. I, p. 209)* ¹⁾ beschriebene und geprüfte Tangentenbussole angewendet, so daß die Stromstärke uns jedesmal genau in der dort angegebenen Einheit bekannt war. Wir erwähnen hier, daß übereinstimmend mit dem so eben citirten Aufsatze, *unsere Stromeinheit* diejenige war, die die Nadel des Multipliers um 1° abweichen macht, *unsere Widerstandseinheit* diejenige einer Windung des Agometers (*A*), *unsere elektromotorische Einheit* aber diejenige, welche beim Widerstand 1 den Strom 1 hervorbringt. Unser Verfahren war dem gemäß also das folgende:

Der Apparat, an welchem die elektromotorische Kraft oder die Polarisation gemessen werden sollte, bestand aus zwei durch einen porösen Thonbecher getrennten Flüssigkeiten, von denen die äußere sich in einem cylindrischen Gefäße, die innere in dem Thonbecher befand; in jeder war eine Metallplatte als Elektrode eingetaucht. Dieser Apparat, den wir der Kürze halber die *Flüssigkeitsselle* nennen wollen, wurde mit dem Multiplier und dem Agometer zusammen in eine Daniell'sche Kette gebracht, in-

1) Annalen, Bd. 59, S. 203.

dem die Elektrodenplatten durch Klemmschrauben mit den Zuleitungsdrähten in Verbindung gesetzt wurden. Der Durchmesser des äußeren Cylinders betrug 3,3 Zoll, der des inneren Thoncylinders 2 Zoll, die Dicke des Thons 0,1 Zoll, die Höhe der Flüssigkeit betrug 4,4 Zoll, die Breite der Metallplatte war 0,9, die Höhe 4,3 Zoll und ihre Distanz war 1,2 Zoll. Alle diese Maafse sind nur annähernd zu nehmen, da sie auf das zu untersuchende Phänomen ohne Einfluss sind, und es nicht in unserem Zwecke lag, den Leitungswiderstand zu bestimmen. Uebrigens aber war der Abstand der Platten immer constant.

Zuweilen, aber selten, wurde auch nur *eine* Flüssigkeit ohne Thonbecher gebraucht, und dann war sie in einem viereckigen Glastroge enthalten; es wäre aber überflüssig die Dimensionen hiervon anzugeben, da dieser Apparat nur bei einigen der zuerst anzuführenden Versuche angewendet wurde, und die Form des Apparats hier ohne Einfluss ist.

Wenn die auf die oben angegebene Weise zusammengesetzte Kette geschlossen war, so wurde der Strom vermittelst des Agometers auf eine bestimmte Stärke F (bei uns 20°) gebracht und der Agometerwerth a abgelesen; dann wurde ein zweiter Strom F' (bei uns 10°) vermittelst der Agometerstellung a' erhalten, und endlich wieder der Strom F . Hierauf ward die Flüssigkeitszelle aus der Kette gelassen, und der Strom anfangs wieder auf F , dann auf F' gebracht bei den Agometerstellungen a_0 und a'_0 , und zuletzt wieder auf F . Für den Strom F haben wir also mit der Flüssigkeitszelle zwei Agometerangaben a , aus denen das Mittel genommen wurde, und eben so ohne Flüssigkeitszelle zwei bei der Agometerangabe a_0 , aus welchen ebenfalls das Mittel genommen wurde; für den Strom F' aber in jedem Fall eine Agometerablesung. Endlich ward die ganze Beobachtungsreihe für die Flüssigkeitszelle nochmals wiederholt, und aus der ersten und dritten Reihe wiederum das Mittel genommen, da sie ganz gleichbedeutend waren, und nur dazu dienten, um zu erkennen, ob keine Veränderung in der Kette vorgegangen war, oder wenn

eine geringe stattgefunden, diese kleine Veränderung, in der Voraussetzung, sie sey der Zeit proportional gewesen, zu eliminiren.

Als Erläuterung zu dem Obigen wollen wir hier einen Versuch anführen, bei welchem Salpetersäure zwischen Platinelektroden der Einwirkung des Stroms ausgesetzt war:

Ablenk. d. Multipl.	mit d. Zelle	ohne d. Zelle	mit d. Zelle
20°	8,78	12,08	8,78
10°	26,10	32,02	26,19
20°	8,74	12,14	8,80

hieraus ergibt sich, indem aus der zweiten und vierten Reihe das Mittel genommen wird:

$$\text{für } F = 20,85 \quad a = 8,77 \quad a_0 = 12,11 \\ F' = 10,10 \quad a' = 26,14 \quad a'_0 = 32,02.$$

Nennt man nun den Widerstand sämmtlicher Theile der Kette, aufser der Flüssigkeitszelle, L , den der Zelle λ , die elektromotorische Kraft der Kette K , die der Flüssigkeitszelle k , und die Polarisation derselben p , so ist:

$$F = \frac{K}{L + a_0} \quad F = \frac{K - (k + p)}{L + \lambda + a} \\ F' = \frac{K}{L + a'_0} \quad F' = \frac{K - (k + p)}{L + \lambda + a'}$$

durch Combination beider Werthe von F und beider Werthe von F' , und nach gehöriger Vereinfachung der Gleichungen erhalten wir:

$$a_0 = \lambda + a + \frac{k + p}{F} \\ a'_0 = \lambda + a' + \frac{k + p}{F'}$$

$$\text{woraus durch Subtraction } a'_0 - a_0 = (a' - a) + (k + p) \left(\frac{1}{F'} - \frac{1}{F} \right).$$

Nennt man die Differenz der Agometerablesungen ohne Flüssigkeitszelle $a'_0 - a_0 = \Delta_0$, und eben so die Differenz der Agometerablesungen mit Flüssigkeitszelle $a' - a = \Delta$, so ergibt sich:

$$k + p = \frac{FF'}{F - F'} (\Delta_0 - \Delta).$$

Da bei unseren Versuchen immer dieselben Ablenkungen 20° und 10° angewendet wurden, welche den Strö-

men $F=20,85$ und $F'=10,10$ entsprechen, so ist $\frac{FF'}{F-F'}=19,59$ ein constanter Coëfficient, mit welchem $\Delta_0 - \Delta$ multiplicirt werden muß, um die GröÙe $k+p$ in den von uns angenommenen Einheiten zu erlangen. Bei den nachfolgenden Versuchen haben wir die Multiplication mit $\frac{FF'}{F-F'}$ unterlassen, der Einfachheit wegen, was mit anderen Worten heißt, wir haben die Einheiten so angenommen, daÙ $\frac{FF'}{F-F'}=1$ wird, und nur ganz zuletzt in den Endresultaten haben wir mit dem Coëfficienten multiplicirt.

Für unser Beispiel haben wir $\Delta_0 = a'_0 - a_0 = 19,91$ und $\Delta = a' - a = 17,37$, also:

$$k+p = 19,59.2,54.$$

3.

Unsere ersten Versuche hatten zum Zweck, die Polarisation p der Elektroden zu bestimmen; es mußten dieselben also so angestellt werden, daÙ aus dem durch diese eben erläuterte Methode ermittelten Werthe von $k+p$ der Werth k oder die elektromotorische Kraft entweder $=0$ war, oder es mußte der Werth von k besonders bestimmt und dann $k+p$ davon befreit werden. Zuerst wählten wir den ersten Weg, gingen aber später auch zu dem zweiten über.

Das einfache Mittel, um $k=0$ zu erhalten, setzt voraus, daÙ als Elektroden zwei durchaus gleichartige Platten, welche in gleiche Flüssigkeiten tauchen, angewendet werden; allein die Platten müssen nicht nur ursprünglich gleichartig seyn, sondern sie müssen auch während der Dauer des Versuchs gleichartig bleiben, oder es muß der oben mit »Veränderung der elektromotorischen Kraft« bezeichnete Umstand vermieden werden. Dieses zu bewirken, gelingt nur in wenigen Fällen vollständig, da die Anode gewöhnlich durch den an ihr entwickelten Sauerstoff sich mehr oder weniger ändert; oft geschieht dieses auch mit der Kathode.

Die erste Frage, die wir uns in Hinsicht auf die Polarisation vorlegten, war, ob dieselbe beim Durchgang des galvanischen Stroms durch eine Flüssigkeitszelle immer stattfindet oder nicht? Jeder, der sich mit Versuchen der Art beschäftigt hat, wird bald auf den schon mehrerseits ausgesprochenen Umstand geführt, daß der Grund der Polarisation in der Einwirkung der Gase, welche sich an den Elektroden entwickeln, auf diese selbst zu suchen sey; schon die so leicht bei schwächeren Strömen zu erlangende Erfahrung, daß, wenn man gesäuertes Wasser zwischen Platinplatten zersetzt und dann plötzlich die Richtung des Stroms ändert, die Gasentwicklung in dem Zersetzungsapparate nicht sogleich, sondern erst nach einer gewissen Zeit beginnt, läßt eine Art Verbindung der Gase mit den Elektrodenplatten vermuthen, deren Natur uns völlig unbekannt ist, die aber nichts destoweniger sich durch die Polarisationserscheinungen offenbart. Wir untersuchten also zuerst, ob nicht bei Beseitigung der Gasentwicklung auch die Polarisation der Elektroden beseitigt wird. Die Schwierigkeit, den oben bezeichneten Umstand der Verminderung der elektromotorischen Kraft zu beseitigen, hat uns nur in drei Fällen erlaubt, die Entscheidung zu suchen, nämlich wenn zwei Kupferelektroden in Kupfervitriollösung tauchten, und wenn amalgamirte Zinkelektroden und Kupferelektroden in verdünnte Salpetersäure tauchten.

1) Wenn die Flüssigkeitszelle aus Kupferplatten besteht, die in Kupfervitriol tauchten, wo also die Flüssigkeiten im inneren und äußeren Gefäß unseres Apparats ein und dieselbe Kupfervitriollösung war, so wird bekanntlich an der Anode Kupfer gelöst, an der Kathode aber in metallischer Form reducirt, und es zeigt sich keine Spur von Gas. Die Kathode wird alsdann mit dem völlig reinen metallischen Kupferüberzug der galvanoplastischen Reduction bedeckt, die Anode aber schwärzt sich gewöhnlich etwas, so daß die Platten in der That nicht ganz gleichartig bleiben, jedoch ist die dadurch erzeugte elektromotorische Kraft nur unbedeutend. Vier Versuche, bei welchen die Richtung

der Ströme in der Flüssigkeitszelle beständig geändert wurden, gaben folgende Werthe für $\Delta_0 - \Delta$:

- | | |
|----|----------------------------|
| 1) | $\Delta_0 - \Delta = 0,04$ |
| 2) | $= 0,06$ |
| 3) | $= 0,14$ |
| 4) | $= 0,03$ |

Es hat also $k+p$ unserer Formel einen sehr geringen positiven Werth, 'der höchst wahrscheinlich daher rührt, daß k nicht völlig Null ist, da p bei späteren Versuchen, wenn eine Polarisation bei Kupferplatten stattfindet, immer einen unvergleichlich größeren Werth erhielt.

2) Wenn amalgamirte Zinkplatten in Salpetersäure von ziemlich bedeutender Concentration tauchen und ein Strom hindurchgelenkt wird, so zeigt sich anfangs an der Kathode Wasserstoffgas, an der Anode aber keine Spur von Gas. Wenn man in diesem Zustande $k+p$ bestimmt, so erhält man dafür einen bedeutenden Werth von (nahezu 1,00); allein nach einiger Zeit hört die Wasserstoffgasentwicklung auf, und man sieht weder an der Anode noch an der Kathode eine Spur von Gas, statt dessen sich an der Kathode salpetrige Säure in der Flüssigkeit löst. Wir begannen den Versuch nun erst, nachdem die Gasentwicklung ganz aufgehört hatte, und erhielten bei einer Mischung

von 60 Th. Säure und 100 Th. Wasser	1) $\Delta_0 - \Delta = 0,07$
	2) $= 0,01$
- 25 - - - 100 - -	3) $= 0,03$
	4) $= 0,00$

Diese Werthe nähern sich der Null noch mehr.

3) Endlich stellten wir eine ganz ähnliche Versuchsreihe, wie die vorige, in verdünnter Salpetersäure an, aber statt mit Zink, mit Kupferelektroden; es ergab sich für 3 Th. Säure und 100 Th. Wasser $\Delta_0 - \Delta = -0,01$, dagegen ergab sich $\Delta_0 - \Delta = 2,04$, so lange an der Kathode noch Wasserstoffgas erschien.

Die in No. 1, 2 und 3 erhaltenen Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ sind, wenn keine Gasentwicklung stattfand, der Null so nahe, daß wir zu dem Schlufs berechtigt sind: die Polarisation der Elektroden ist eine Folge der sich an ihnen entwikk-

wickelnden Gase, und findet nicht statt, sobald die Gasentwicklung aufhört.

4.

Nehmen wir den so eben erhaltenen Satz als bewiesen an, daß nämlich die Polarisation durch die Gasentwicklung an den Elektroden bewirkt ist, und Null gesetzt werden kann, wenn diese nicht vorhanden ist, so ist uns damit ein Mittel geboten, die Erscheinung der Polarisation an jeder Elektrode besonders zu studiren. Nehmen wir als Beispiel die Zersetzung des gesäuerten Wassers zwischen Platinelektroden, so können wir die dabei hervorgerufene Polarisation als aus 2 Th. bestehend ansehen, aus der an der *Anode* und aus der an der *Kathode* bewirkten, erstere durch Sauerstoffgas, die andere durch Wasserstoffgas. Wir messen also hier, wo $k=0$ ist, in p die Summe beider Polarisationen. Wiederholen wir aber denselben Versuch, während die Platinplatten in Salpetersäure tauchen, so erhalten wir an der Anode wiederum Sauerstoffgas, an der Kathode aber keines, indem sich hier die salpetrige Säure ohne sichtbare Gasentwicklung bildet; hier wird also, wenn p bestimmt wird, dieses p die Polarisation des *Platins im Sauerstoff* ausdrücken, und wenn wir dasselbe von dem vorigen Werthe abziehen, so erhalten wir die Polarisation des *Platins im Wasserstoffgas*. Das Folgende enthält zunächst die hierüber angestellten Versuche.

1) Platinplatten in Salpetersäure.

Die angewendete Säure war die gewöhnliche, käufliche concentrirte Salpetersäure, die eine nicht unbedeutende Beimischung von Salzsäure enthielt. An der Kathode zeigte sich keine Spur von Gas; der Werth von a war in allen vier Bestimmungen constant. Es ergab sich in vier Versuchen:

$$\left. \begin{array}{l} A_0 - A = 2,41 \\ \quad = 2,52 \\ \quad = 2,54 \\ \quad = 2,43 \end{array} \right\} \text{im Mittel } 2,48.$$

Als wir ganz reine Salpetersäure anwendeten, ergab sich:

$$A_0 - A = 2,66;$$

allein da für alle späteren Versuche die frühere Säure angewendet wurde, so werden wir uns immer der Gröfse 2,48 bedienen. Wahrscheinlich rührt der geringere Werth hier von einem Theil mit dem Sauerstoff zugleich sich entwickelnden Chlor her, dessen Polarisation, wie wir sehen werden, nahezu Null ist.

2) Platinplatten in Schwefelsäure.

Die Säure hier, wie in allen zukünftigen Fällen, war eine Mischung von 100 Th. Wasser und 6 Th. käuflicher concentrirter Schwefelsäure, dem Volumen nach; ich werde sie *6procentige Schwefelsäure* nennen. Es ergab sich:

$$A_0 - A = 5,46.$$

Allein es fand bei der letzten Bestimmung ein Umstand statt, der alle unsere Bemühungen, ein genügendes Resultat zu erlangen, vereitelte.

Es ist dieses die grofse Veränderlichkeit des Phänomens der Polarisation in diesem Falle. Während die vier Werthe a des Agometers, die wir nach unserem oben mitgetheilten Schema für jeden Versuch erhielten, in den mit der vorigen Flüssigkeitszelle angestellten Versuchsreihen, sehr constant waren, fanden wir sie hier sehr veränderlich, und zwar rasch abnehmend, so dafs es unmöglich war, ein Resultat mit Sicherheit zu ziehen, und also der Werth von 5,46 nur annähernd richtig ist. Nach ihr würde also die Polarisation des Platins in Wasserstoffgas $= 5,46 - 2,47$ seyn, d. h. also nahezu 3,00.

3) Amalgamirte Zinkplatten in 6procentiger Schwefelsäure.

Die Angaben des Agometers waren hier sehr constant: wir erhielten in zwei Versuchen:

$$\left. \begin{array}{l} A_0 - A = 1,01 \\ \quad \quad = 0,99 \end{array} \right\} \text{Mittel} = 1,00.$$

Da hier nur Wasserstoffgas an der Kathode erscheint, so

drückt die Zahl 1,00 also die Polarisation des Zinks im Wasserstoffgas aus.

4) Kupferelektroden in 6procentiger Schwefelsäure.

Aus einer Versuchsreihe, bei der die Oberfläche des Kupfers möglichst rein war, ergab sich:

$$A_0 - A = 2,15.$$

Es entwickelte sich nur an der Kathode Gas, es ist also 2,15 die Polarisation des Kupfers im Wasserstoffgase.

5) Zinnelektroden in 6procentiger Schwefelsäure.

Aus drei Versuchsreihen erhielten wir:

$$\left. \begin{array}{l} A_0 - A = 1,43 \\ = 1,38 \\ = 1,53 \end{array} \right\} \text{im Mittel} = 1,45.$$

An der Anode erschien kein Gas, folglich ist 1,45 die Polarisation des Zinns im Wasserstoffgas.

6) Eisenelektroden in 6procentiger Schwefelsäure.

Eine Versuchsreihe ergab:

$$A_0 - A = 0,33,$$

welche die Polarisation des Eisens in Wasserstoffgas ist.

7) Graphitelektroden in concentrirter Salpetersäure.

Eine Versuchsreihe ergab:

$$A_0 - A = 1,26,$$

welche Zahl die Polarisation des Graphits oder Kohlenstoffs im Sauerstoff ausdrückt.

Um für die Zukunft uns kürzer ausdrücken zu können, werden wir die Polarisation eines Metalls durch Berührung mit einem Gase dadurch anzeigen, daß wir die chemischen Zeichen beider neben einander stellen und mit einer Klammer umschließen, so daß also

(Pt O) , (Pt H) , (Zn H) etc.

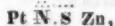
der Reihe nach bedeuten: Polarisation des Platins in Sauerstoff, des Platins in Wasserstoff, Zinks in Wasserstoff etc. Wir haben hiernach im Obigen gefunden die Polarisation des

Tabelle I.

Platin in Sauerstoff oder	(Pt O) = 2,48
Platin in Wasserstoffgas	(Pt H) = 3,00
Zink in Wasserstoffgas	(Zn H) = 1,00
Kupfer in Wasserstoffgas	(Cu H) = 2,15
Zinn in Wasserstoffgas	(St H) = 1,45
Eisen in Wasserstoffgas	(Fe H) = 0,33
Graphit od. Kohle in Sauerst.	(C O) = 1,25.

5.

In dem Bisherigen sind die Versuche mitgetheilt worden, bei denen der Werth von $\Delta_0 - \Delta$ unmittelbar die Polarisation p bestimmt, indem die elektromotorische Kraft k hier $= 0$ war. Wir wenden uns nun zu den Versuchen, wo dieses nicht mehr der Fall ist, wo also die Gröfse $\Delta_0 - \Delta$ die Gröfse $k + p$ angiebt, also beide Gröfsen auf andere Weise von einander getrennt werden müssen. Zuerst aber glauben wir die Frage erörtern zu müssen, ob die gefundenen Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ wirklich die einfache Summe der Gröfse $k + p$ giebt, wie wir stillschweigend vorausgesetzt haben, oder ob die Modification, welche die Polarisation p in der ursprünglichen elektromotorischen Kraft k hervorbringt, nicht vielleicht durch eine viel complicirtere Function beider ausgedrückt wird? — Es giebt ein ziemlich einfaches Mittel diese Frage auf experimentellem Wege zu beantworten. Nehmen wir z. B. eine galvanische Verbindung, wie sie ein Grove'sches Element darstellt, also:



und leiten wir den Strom einer Daniell'schen Kette von etwa acht Paar durch dasselbe hindurch *zuerst* so, dafs in dem Elemente Zink die Anode, Platin die Kathode ist, so wird die elektromotorische Kraft des Elements mit der der Daniell'schen Kette in gleicher Richtung wirken und sich also mit ihr summiren, und es wird keine Gasentwicklung stattfinden, die Polarisation wird also hier Null seyn; kehren wir die Richtung aber *zweitens* in dem Elemente um, so wird die elektromotorische Kraft der der Kette entgegenwirken, und auferdem entsteht durch Entwicklung von

Wasserstoff am Zink und Sauerstoff am Platin eine Polarisation, die jetzt, wie die elektromotorische Kraft selbst, der Kraft der Kette entgegenwirkt. Nehmen wir für die Polarisation immer das positive Zeichen an, so erhalten wir also im ersten Fall $-k$, im zweiten aber $k+p$, wenn sich beide wirklich einfach summiren; gab nun der erste Versuch $\Delta_0 - \Delta = m$, der zweite aber $\Delta_0 - \Delta = n$, so haben wir offenbar:

$$\begin{array}{r} -k = m \\ +k + p = n \\ \hline \text{folglich durch Addition} \quad p = m + n. \end{array}$$

Nun ist p hier die Summe der Polarisation von Platin im Sauerstoff oder (PtO) und Zink im Wasserstoff (ZnH), folglich uns bekannt, und vergleichen wir diesen Werth mit dem aus der Beobachtung gefundenen $m+n$, so ergibt sich die Zulässigkeit unserer Hypothese. Dieselbe Prüfung können wir anstellen, wenn wir statt des Zinks andere Metalle brauchen, deren Polarisation im Wasserstoff bekannt ist, also Eisen, Kupfer und Zinn.

Die Beobachtung ergab:

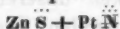
für	den gefund. Werth	aus Tab. I.	Differenz.
(Pt O) + (Zn H)	$m + n = 3,29$	3,48	$= -0,19$
(Pt O) + (Cu H)	$= 4,50$	4,63	$= -0,13$
(Pt O) + (Fe H)	$= 2,56$	2,81	$= 0,25$
(Pt O) + (St H)	$= 4,07$	3,93	$= -0,13$

zwar sind die Differenzen bedeutend genug, allein für Versuche der Art nicht zu bedeutend, da hier die *Veränderung der elektromotorischen Kraft*, von der wir früher sprachen, so schwer zu beseitigen ist. Auch sind die Zeichen bald positiv, bald negativ. Uebrigens wird die Richtigkeit der Annahme, dafs sich hier k und p einfach summiren, noch durch alle folgenden Untersuchungen mehr und mehr bestätigt.

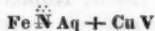
6.

Indem wir es als erwiesen ansehen, dafs beim Zusammenwirken der elektromotorischen Kraft und der Polarisation, beide sich einfach summiren (im algebraischen Sinne), so wollen wir zuerst sämtliche Beobachtungen, die wir angestellt haben, und wo alle störende Einflüsse der Ver-

änderung der elektromotorischen Kraft möglichst beseitigt sind, mittheilen. Wir werden aber auch hier eine abgekürzte Bezeichnung wie bei der Polarisation anwenden, und zwar so, daß wir die chemischen Zeichen jedes Metalls und der Flüssigkeit, in welche es getaucht ist, neben einander stellen, aber ohne sie, wie bei der Polarisation, in Klammern zu schließeln, und dann die durch die poröse Thonwand getrennten Flüssigkeiten mit einem $+$ verbinden. Die Flüssigkeiten werden nun mit der in ihnen gelösten Säure oder dem in ihnen enthaltenen Alkali bezeichnet werden, ohne weiteres Zeichen, wenn die Lösung concentrirt ist, mit Aq. wenn sie bedeutend verdünnt ist. Nur für die Schwefelsäure, da sie immer in derselben Verdünnung gebraucht wurde (6 Th. S auf 100 Th. Aq), brauchen wir bloß das Zeichen S. V bedeutet Kupfervitriol. So bedeutet also:

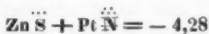


Zink in Schwefelsäure, verbunden mit Platin in concentrirter Salpetersäure, und eben so:



Eisen in verdünnter Salpetersäure, verbunden mit Kupfer in Kupfervitriol. Endlich denken wir uns den Strom immer von der Linken zur Rechten gehend, so daß also in unseren Beispielen Zn und Fe die Anoden, Pt und Cu die Kathoden sind.

Wenn bei einem Versuche Gasentwicklung stattfand, so setzen wir die dadurch bewirkte Polarisation mit ihren Zeichen dabei und verbinden sie mit einem $+$, indem wir ihre Richtung immer für positiv ansehen, die der elektromotorischen Kraft aber *positiv*, wenn sie mit dieser Richtung zusammenfällt, *negativ*, wenn sie ihr entgegengesetzt ist. Wenn wir also für



finden, so ist das ein Zeichen, daß der Strom von der Linken zur Rechten geht; denn die Polarisation, wenn sie stattgefunden hätte, wäre unstreitig dem ursprünglichen Strom von der Linken zur Rechten entgegengesetzt gewesen, und da wir sie als positiv annehmen, so bedeutet das angegebene

Zeichen eine umgekehrte Richtung, oder mit anderem Worte: beim negativen Werthe von k ist das links stehende Metall *positiv* gegen das rechts stehende, also das Zink gegen das Platin.

In der nachfolgenden Tabelle (II) enthält die *erste* Columne die Nummer des Versuches, die *zweite* die Bezeichnung der Substanz, für welche die elektromotorische Kraft bestimmt werden soll, die *dritte* die Angabe der Polarisation, welche bei dem Versuche stattfand, die *vierte* die Werthe, welche wir für $\Delta_0 - \Delta$ erhielten, die *fünfte* die nach der Tabelle (I) von der Polarisation befreiten Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ oder die elektromotorischen Kräfte k der in der zweiten Columne angegebenen galvanischen Combination. Die Bedeutung der *sechsten* und *siebenten* Columne wird später erörtert werden.

Tabelle II.

No.	Galvan. Combinat.	Polarisation.	$A_0 - A.$	$k.$	Berechnet $A_0 - A.$	Differenz.
1 ¹⁾	$\text{PtH}_2\text{Cl}_2 + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	(PtCl)	0,24	0,24	0,26	+ 0,02
2	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{PtH}_2\text{Cl}_2$	(PtO) + (PtH)	5,30	—	5,90	+ 0,60
3	$\text{Pt}\ddot{\text{S}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}}$	(PtO) + (ZnH)	7,37	3,89	7,58	+ 0,21
4 ²⁾	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{PtK}$	(PtO) + (PtH)	7,65	2,17	7,36	— 0,39
5	$\text{PtH}_2\text{Cl}_2 + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	(PtCl)	0,26	0,26	0,26	0,00
6	$\text{Pt}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	(PtO)	2,68	0,20	0,51	— 0,17
7	$\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	— — — —	— 4,29	— 4,29	— 4,17	— 0,12
8	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}}$	(PtO) + (ZnH)	7,54	4,06	7,56	+ 0,02
9	$\text{Pt}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	(PtO)	2,62	0,14	2,51	— 0,11
10	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{Fe}\ddot{\text{S}}$	(PtO) + (FeH)	5,57	2,76	5,89	+ 0,32
11	$\text{Fe}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	— — — —	— 3,01	— 3,01	— 2,92	— 0,09
12	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{Cu}\ddot{\text{S}}$	(PtO) + (CuH)	6,21	1,58	6,42	+ 0,21
13	$\text{Cu}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	— — — —	— 1,71	— 1,71	— 1,63	— 0,08
14	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{St}\ddot{\text{S}}$	(PtO) + (StH)	7,11	4,18	6,99	— 0,12
15	$\text{St}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	— — — —	— 3,04	— 3,08	— 2,95	— 0,09

1) H_2Cl_2 ist käuflich concentrirte Salzsäure; das PtCl nahezu = 0, werden wir später sehen.

2) K ist eine nahezu concentrirte Lösung von ätzendem Kali.

No.	Galvan. Combinat.	Polarisation.	$A_0 - A.$	$k.$	Berechnet $A_0 - A.$	Differenz.
16 ¹⁾	PtS + CuV	(PtO)	4,44	1,96	4,51	+ 0,07
17	PtN + CuV	(PtO)	4,49	2,01	4,49	+ 0,00
18	ZnK + PtN	— — —	— 5,58	— 5,58	5,48	— 0,10
19	PtN + CuV	(PtO)	4,43	1,95	4,49	+ 0,06
20 ²⁾	PtN + CN	(PtO)	2,37	— 0,11	2,50	+ 1,13
21	CN + PtN	(CO)	1,44	0,19	1,34	— 0,10
22	PtK + PtN	(PtO)	1,46	— 1,02	1,29	— 0,17
23	PtN + PtK	(PtO) + (PtH)	7,31	2,01	7,33	+ 0,02
24	PtK + PtN	(PtO)	— 1,51	— 2,76	— 1,51	0,00
25	PtK + CuV	(PtO)	3,30	— 0,82	3,39	+ 0,39
26	PtK + ZnS	(PtO) + (ZnH)	6,40	2,92	6,36	— 0,04
27	ZnS + PtN	— — —	— 4,28	— 4,28	— 4,17	— 0,11
28	PtK + StS	(PtO) + (StH)	5,46	1,53	5,79	+ 0,33
29	PtK + FeS	(PtO) + (FeH)	5,08	2,27	— 4,69	— 0,39
30	PtN + ZnK	(PtO) + (ZnH)	8,58	5,10	8,87	+ 0,29
31	ZnK + PtN	— — —	— 5,49	— 5,49	— 5,48	+ 0,01

1) V ist eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol.

2) C bedeutet Kohlenstoff in der Form von Graphitplatten.

No.	Galvan. Combinat.	Polarisation.	$A_0 - A.$	$k.$	Berechnet $A_0 - A.$	Differenz.
32	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{Cu}\ddot{\text{K}}$	$(\text{PtO}) + (\text{CuH})$	7,83	3,20	7,89	+ 0,06
33	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{Fe}\ddot{\text{K}}$	$(\text{PtO}) + (\text{FeH})$	7,56	4,75	7,62	+ 0,06
34	$\text{Pt}\ddot{\text{N}} + \text{St}\ddot{\text{K}}$	$(\text{PtO}) + (\text{StH})$	7,82	3,89	7,98	+ 0,16
35	$\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{Cu}\ddot{\text{S}}$	(CuH)	- 0,51	- 2,66	- 0,48	+ 0,03
36	$\text{Cu}\ddot{\text{S}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}}$	(ZnH)	3,38	2,38	3,32	- 0,06
37	$\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{Cu}\text{V}$	- - - -	- 2,17	- 2,17	- 2,17	0,00
38	$\text{St}\ddot{\text{S}} + \text{Cu}\text{V}$	- - - -	- 1,09	1,09	- 0,95	+ 0,14
39	$\text{FeH}_2\text{Cl}_2\text{Aq} + \text{Cu}\text{V}$	- - - -	- 0,75	- 0,75	- 0,75	0,00
40	$\text{ZnH}_2\text{Cl}_2\text{Aq} + \text{Cu}\text{V}$	- - - -	- 2,07	- 2,07	- 2,07	0,00
41	$\text{StH}_2\text{Cl}_2\text{Aq} + \text{Cu}\text{V}$	- - - -	- 0,38	- 0,38	- 0,38	0,00
42	$\text{Fe}\ddot{\text{S}} + \text{Cu}\text{V}$	- - - -	- 0,89	- 0,89	- 0,92	- 0,03
43	$\text{Zn}\ddot{\text{K}} + \text{Cu}\text{V}$	- - - -	- 3,50	- 3,50	- 3,48	+ 0,02
44 ¹⁾	$\text{Zn}\ddot{\text{K}} + \ddot{\text{N}} + \text{Cu}\text{V}$	- - - -	- 3,59	- 3,59	- 3,48	+ 0,11
45	$\text{Cu}\ddot{\text{S}} + \text{Cu}\ddot{\text{K}}$	(CuH)	3,62	1,47	3,65	+ 0,03
46	$\text{C}\ddot{\text{N}} + \text{Cu}\text{V}$	(CO)	3,20	1,95	3,32	+ 0,12
47 ²⁾	$\text{Cu}\ddot{\text{K}} + \text{Cu}\text{V}$	(CuO)	1,79		1,79	0,00

1) Bei diesem Versuch hatten wir zwei poröse Thoncylinder in einander gestellt und zwischen beiden befand sich die Salpetersäure $\ddot{\text{N}}$, so daß also drei Flüssigkeiten sich in der Kette befanden. Wie man sieht, bewirkt die in der Mitte befindliche Flüssigkeit $\ddot{\text{N}}$ keine Aenderung in der elektromotorischen Kraft. 2) Aus dieser Beobachtung leiten wir die Polarisation (CuO) ab.

No.	Galvan. Combinat.	Polarisation.	$A_0 - A.$	k.	Berechnet $A_0 - A.$	Differenz.
48	Cu V + Cu K	(Cu H)	3,48	1,33	3,40	- 0,08
49	Zn S + Cu K	(Cu H)	1,15	- 1,00	1,23	+ 0,08
50	Fe S + Cu K	(Cu H)	2,71	0,56	2,52	- 0,19
51	St S + Cu K	(Cu H)	2,64	0,49	2,45	- 0,09
52	Zn N Aq + Cu V	- - - -	- 2,05	- 2,05	- 2,05	0,00
53	Zn S + Zn K	(Zn H)	2,72	1,27	2,21	0,51
54	Zn K + Zn S	(Zn H)	- 0,44	- 1,44	- 0,41	+ 0,03
55	Zn S + C N	- - - -	- 4,11	- 4,11	- 4,16	- 0,05
56	Zn K + C N	- - - -	- 5,50	- 5,50	- 5,50	0,00
57	Zn S + St K	(St H)	1,54	0,09	1,32	- 0,22
58	Zn S + Fe K	(Fe H)	1,03	0,70	0,96	- 0,07
59	Zn S + Fe S	(Fe H)	- 0,76	- 1,09	- 0,77	- 0,01
60	Fe S + Zn S	(Zn H)	2,10	1,10	2,15	+ 0,05
61	Zn K + Fe S	(Fe H)	- 2,08	- 2,41	- 2,08	0,00
62	Zn K + St S	(St H)	- 0,90	- 2,35	- 0,98	- 0,08
63	Fe S + C N	- - - -	- 2,89	- 2,89	- 2,91	- 0,02
64	St S + C N	- - - -	- 2,80	- 2,80	- 2,80	0,00
65	St S + St K	(St H)	2,45	1,00	2,54	0,09
66	Pt N + Au N	(Pt O)	2,55	0,07	2,55	0,00

No.	Galvan. Polarisat.	Polarisation.	$A_0 - A.$	$k.$	berechnet $A_0 - A.$	Differenz.
67	$\text{Au}\ddot{\text{N}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$	(AuO)	2,64	—	2,65	+ 0,01
68	$\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{Au}\ddot{\text{N}}$	— — — —	— 4,08	— 4,08	— 4,11	— 0,03
69	$\text{Au}\ddot{\text{S}} + \text{Cu V}$	(AuO)	4,46	1,75	4,46	0,00
70	$\text{Au}\ddot{\text{K}} + \text{Cu V}$	(AuO)	2,52	— 0,19	2,40	— 0,12
71	$\text{Au}\ddot{\text{K}} + \text{Zn S}$	(AuO) + (ZnH)	5,23	1,52	4,47	+ 0,24
72 ¹⁾	$\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{Hg Ox}$	— — — —	— 3,38	— 3,38	— 3,38	0,00
73	$\text{Cu}\ddot{\text{S}} + \text{Hg Ox}$	— — — —	— 0,97	— 0,97	— 0,96	+ 0,01
74	$\text{Fe}\ddot{\text{S}} + \text{Hg Ox}$	— — — —	— 2,12	— 2,12	— 2,13	— 0,01
75	$\text{St}\ddot{\text{S}} + \text{Hg Ox}$	— — — —	— 2,04	— 2,04	— 2,16	— 0,12
76 ²⁾	$\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{Hg Ox}$	(HgH)	1,05	—	0,99	— 0,06
77	$\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{Hg S}$	(HgH)	0,90	—	0,90	0,00


1) HgOx bedeutet Quecksilber auf dem Boden des äußeren Cylinders und über ihm eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Die Quecksilberfläche oder Kathode blieb hier vollkommen rein, und es fand keine Gasentwicklung statt.

2) Die Auflösung des Quecksilbersalzes war so verdünnt, daß Gasentwicklung stattfand an der Quecksilberkathode.

7.

Es fragt sich nun zuerst, ob nicht zwischen den in der vorstehenden Tabelle (II) gegebenen Werthen der elektromotorischen Kräfte eine gewisse Abhängigkeit stattfindet, oder ob dieselben nur als vereinzelte empirische Data anzusehen sind, nach welchen wir uns bei Construction galvanischer Ketten richten können? Wir ließen uns bei Entscheidung dieser Frage durch die folgenden Betrachtungen leiten.

Denken wir uns eine geschlossene galvanische Kette aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten bestehend, nach dem

F'  F nebenstehenden Schema combinirt, wo M und M' die beiden Metalle, und F, F' die Flüssigkeiten vorstellen, in welche jedes M' M der Metalle getaucht ist; offenbar schließt

dieses Schema als besonderen Fall die dreigliedrigen Ketten ein, bei welchen nur $F = F'$ oder $M = M'$ gesetzt zu werden braucht. In unserer Tabelle (II) ist immer M mit F combinirt und M' und F' combinirt angegeben worden; sollten diese *Combinations* der Elemente (wie wir sie fernerhin bezeichnen wollen) gegen einander nicht einem ähnlichen Gesetze unterworfen seyn, wie Volta ein solches für die elektrostatischen Erscheinungen des Galvanismus bei Berührung zweier Metalle wahrscheinlich machte, und wie solches auch von anderen Beobachtern in einzelnen Fällen bei der geschlossenen Kette nachgewiesen worden ist (Fechner, Poggendorff)? Dafs dasselbe in dem Volta'schen Sinne bei Ketten, wo die Metalle mit verschiedenen Flüssigkeiten in Berührung stehen, nicht gilt *ohne Berücksichtigung dieser Flüssigkeiten*, ist nach Fechner's Arbeit (Poggend. Ann. Bd. 43, S. 438) nicht zu bezweifeln, aber sollte es nicht allgemeine Gültigkeit haben in Bezug auf unsere oben mit *Combinations* bezeichnete Zusammenstellung jedes Metalls mit seiner Flüssigkeit? Wir hätten also zu untersuchen, ob es wahr sey, dafs, wenn eine Combination MF mit einer anderen $M'F'$ die elektromotorische Kraft k giebt und mit einer dritten $M''F''$ die

Kraft k' , alsdann die elektromotorische Kraft von $M'F'$ und $M''F''$ durch $k - k'$ ausgedrückt werde? Natürlich setzen wir voraus, daß die Wirkung der Polarisirung hier bereits eliminirt worden sey.

Nehmen wir zuvörderst diejenigen Fälle unserer obigen Tabelle, für welche gar keine Polarisirung stattfindet, so daß unsere zu ziehenden Schlüsse zuvörderst von den etwanigen Unsicherheiten bei Bestimmung der letzten unabhängig sind, so finden wir z. B. Folgendes:

7. $\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}} = -4,29$	37. $\text{Zn}\ddot{\text{S}} + \text{CuV} = -2,17$
11. $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}} = -3,01$	42. $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + \text{CuV} = -0,89$
15. $\text{St}\ddot{\text{S}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}} = -3,04$	38. $\text{St}\ddot{\text{S}} + \text{CuV} = -1,06$
31. $\text{Zn}\ddot{\text{K}} + \text{Pt}\ddot{\text{N}} = -5,49$	43. $\text{Zn}\ddot{\text{K}} + \text{CuV} = -3,50$

Ist unsere Voraussetzung richtig, so müssen wir aus je zwei nebeneinanderstehenden Werthen durch Subtraction dieselben Werthe von $\text{CuV} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$ erhalten. Es ergiebt sich aber

aus 7 und 37 $\text{CuV} + \text{Pt}\ddot{\text{N}} = -2,12$	} im Mittel 2,04.
- 11 - 42 - - - - = -2,12	
- 15 - 38 - - - - = -1,95	
- 31 - 43 - - - - = -1,99	

Wir finden aber (No. 17 und 19) zwei Werthe für $\text{CuV} + \text{Pt}\ddot{\text{N}}$ (nach Abzug der Polarisirung) die Werthe 2,01 und 1,95, folglich sowohl jene Werthe unter sich, als auch mit diesen übereinstimmend, so weit man bei solchen Versuchen Uebereinstimmung erwarten kann.

Wenn wir die allgemeine Gültigkeit des so eben erläuterten Gesetzes voraussetzen, so können wir offenbar sämtliche Combinationen zu einer Reihe anordnen, indem wir die elektromotorischen Kräfte sämtlicher übrigen gegen die erste Combination dieser Reihe beisetzen, ganz wie Volta eine elektrostatische Spannungsreihe der Metalle feststellte; wir erhalten dann die elektromotorische Kraft irgend zweier Combinationen dieser Reihe gegen einander durch einfache Subtraction der beigesetzten Zahlen. Wir wählten als diejenige Combination, gegen welche wir alle übrigen bestimmten, das Platin in Salpetersäure, und such-

ten gegen diese Combination die elektromotorischen Kräfte sämtlicher übrigen zu bestimmen als *erste Annäherung* nach folgenden Grundsätzen:

- 1) Im Falle sich in unserer Tabelle mehrere unmittelbare Bestimmungen irgend einer Combination gegen $\text{Pt} \ddot{\text{N}}$ vorhanden, so nahmen wir aus allen das Mittel, wobei wir die von der Polarisation befreiten Werthe von k benutzten.
- 2) Ferner nahmen wir das Mittel aus sämtlichen elektromotorischen Kräften der Combinationen (außer $\text{Pt} \ddot{\text{N}}$) gegen Kupfer in Kupfervitriol oder Cu V ; wir bestimmten dann $\text{Cu V} + \text{Pt} \ddot{\text{N}}$ aus so vielen Werthen, als wir vorhanden, nach dem so eben erläuterten Verfahren, und reducirten mit dem mittleren Werthe alle gegen Cu V gefundenen Werthe gegen $\text{Pt} \ddot{\text{N}}$. Für die noch übrig bleibende Combination verfahren wir eben so gegen $\text{St} \ddot{\text{S}}$ u. s. w.
- 3) Bei den Versuchen mit der Combination des Goldes und einer Flüssigkeit verfahren wir so, dass wir zuerst die Polarisation des Goldes im Sauerstoff oder (Au O) aus den Beobachtungen 69 und 70 herleiteten. Wir fanden dort:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Pt} \ddot{\text{N}} + \text{Au} \ddot{\text{N}} + (\text{Pt O}) & = & 2,55 \\
 \text{Au} \ddot{\text{N}} + \text{Pt} \ddot{\text{N}} + (\text{Au O}) & = & 2,64 \\
 \hline
 \text{durch Addition } (\text{Pt O}) + (\text{Au O}) & = & 5,19 \\
 \text{nun ist } (\text{Pt O}) & = & 2,48 \\
 \text{folglich } (\text{Au O}) & = & 2,71.
 \end{array}$$

Hieraus ergibt sich für $\text{Pt} \ddot{\text{N}} + \text{Au} \ddot{\text{N}} = 0,07$ und $\text{Au} \ddot{\text{N}} + \text{Pt} \ddot{\text{N}} = -0,07$, d. h. also das Gold in Salpetersäure um 0,07 positiv gegen Platin in Salpetersäure. Mit diesem Werthe wurden die übrigen Werthe, welche mit Gold erhalten wurden, behandelt, und die Werthe von k erhalten, wie sie die Tabelle angiebt.

- 4) Für das Quecksilber gaben die vier Werthe (74 bis 77) unmittelbar die elektromotorischen Kräfte des Quecksilbers in salpetersaurem Quecksilberoxydul ge-

gen vier andere Combinationen, deren Verhältniß zu $\text{Pt}\ddot{\text{N}}$ schon bekannt ist. Die vorletzte Beobachtung 78 (mit 74 combinirt), giebt die Polarisation des Quecksilbers im Wasserstoff = 4,37, und die letzte alsdann die des Quecksilbers in Schwefelsäure zuerst gegen Zink in Schwefelsäure und dann gegen $\text{Pt}\ddot{\text{N}}$.

Auf diese Weise erhielten wir als *erste Annäherung* folgende Tabelle der elektromotorischen Kräfte.

Tabelle III.

1. $\text{Pt}\ddot{\text{N}} = 0,00$	12. $\text{StClH} = 2,38$
2. $\text{Pt}\ddot{\text{S}} = 0,02$	13. $\text{FeClH} = 2,75$
3. $\text{Au}\ddot{\text{N}} = 0,07$	14. $\text{C}\ddot{\text{K}} = 2,81$
4. $\text{Au}\ddot{\text{S}} = 0,07$	15. $\text{Fe}\ddot{\text{S}} = 2,85$
5. $\text{C}\ddot{\text{N}} = 0,07$	16. $\text{St}\ddot{\text{S}} = 3,02$
6. $\text{Hg}\ddot{\text{S}} = 0,73$	17. $\text{Cu}\ddot{\text{K}} = 3,21$
7. $\text{HgOx} = 0,80$	18. $\text{St}\ddot{\text{K}} = 4,06$
8. $\text{Pt}\ddot{\text{K}} = 1,14$	19. $\text{ZnClH} = 4,07$
9. $\text{Cu}\ddot{\text{S}} = 1,66$	20. $\text{Zn}\ddot{\text{S}} = 4,20$
10. $\text{CuV} = 2,00$	21. $\text{Fe}\ddot{\text{K}} = 4,90$
11. $\text{Au}\ddot{\text{K}} = 2,37$	22. $\text{Zn}\ddot{\text{K}} = 5,49$

8.

Unsere Tabelle I für die verschiedenen Werthe der Polarisation, so wie die eben mitgetheilte Tabelle III der elektromotorischen Kräfte sind nothwendig mit mancherlei Fehlern behaftet, die bei Versuchen der Art, wo so viel von der Reinheit der metallischen Oberflächen und von anderen Umständen, die wir nicht einmal kennen (z. B. von der Temperatur) abhängt, nicht zu vermeiden sind. Es wäre folglich Unrecht, wenn wir nicht diese Unsicherheit, so weit es in unserer Macht ist, durch Vermehrung der Anzahl der Beobachtungen, aus denen wir die Resultate ziehen, zu eliminiren suchten. Wir betrachteten daher die Werthe der Tabellen I und III nur als erste Annäherung, und suchten zuvörderst eine zweite Annäherung für die Polarisationswerthe zu erlangen. Zu dem Ende gingen wir mit den

ge-

genäherten Werthen von III für die elektromotorischen Kräfte in unsere Beobachtungstabelle II ein, und bestimmten die Polarisationen, wenn diese einzeln erhalten werden konnten, und nicht als Summen. Die so erhaltenen Werthe verbanden wir mit den unmittelbar erhaltenen Angaben der Polarisation, aus denen I abgeleitet wurde, und die auf diese Weise erhaltenen Mittelwerthe gaben uns nun eine zweite Annäherung der Polarisation, die wir hier unter Tabelle IV mittheilen:

Tabelle IV.

	Polarisation.	In der Einheit des Agometers.
Platin in Sauerstoff (PtO) . . .	2,49	48,8
Platin in Chlor (PtCl) . . .	0,00	0,0
Graphit in Sauerstoff (CO) . . .	1,33	26,0
Gold in Sauerstoff (AuO) . . .	2,71	53,1
Platin in Wasserstoff (PtH) . . .	3,67	71,9
Zink in Wasserstoff (ZnH) . . .	0,90	17,6
Kupfer in Wasserstoff (CuH) . . .	2,30	45,0
Zinn in Wasserstoff (StH) . . .	1,55	30,4
Eisen in Wasserstoff (FeH) . . .	0,48	9,40
Quecksilber in Wasserstoff (HgH) . . .	4,37	85,6
Kupfer in Sauerstoff (CuO) ¹⁾ . . .	0,69	13,5

Die letzte Columnne drückt die Polarisation in der auf unser Agometer bezogenen, oben näher bezeichneten Einheit aus; sie wird aus der nebenstehenden durch Multiplikation mit 19,59 erhalten.

Mit diesen verbesserten Werthen der Polarisation und den Werthen der Tabelle II berechneten wir nun nochmals die elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Combinationen, indem wir aus der Tabelle II für jede dieser Combinationen sämtliche Beobachtungen benutzten, in welcher sie enthalten sind. Diefs geschah in der Art, dafs wir zuerst die am häufigsten vorkommenden Combinationen wählten (hier ZnS), das Mittel aus allen hierfür erhaltenen Werthen gab den verbesserten Werth von ZnS. Dann gingen wir zu derjenigen Combination über, die nächst dem am häufigsten vorkam (es war CuV) und benutzten

1) Dieser Werth ist mittelst der nachfolgenden Tabelle aus II bestimmt.

bei ihr schon den so eben gefundenen verbesserten Werth von $Zn\ddot{S}$, und so fuhren wir immer weiter fort, indem wir für jede folgende Bestimmung die bereits verbesserten früher gefundenen Werthe anwendeten.

Auf diese Weise ergab sich als *zweite Annäherung* die folgende Tabelle V sämmtlicher elektromotorischer Kräfte, wo die in Klammern stehende Zahl die Anzahl der Werthe, aus welchen das Mittel genommen wurde, anzeigt. Zu größerer Bequemlichkeit fügen wir in der ersten Columnne die Bedeutung der Zeichen hinzu, die letzte dagegen enthält die früheren Werthe, multiplicirt mit $\frac{FF'}{F-F'} = 19,59$, wodurch die elektromotorischen Kräfte in der von uns früher angedeuteten Einheit ausgedrückt sind.

Tabelle V.

			Elektrom. Kraft.	In d. Einh. des Agom.
Platin in Chlorwasserst.	PtH_2Cl_2	(2)	— 0,26	— 5,1
Platin in Schwefelsäure	$Pt\ddot{S}$	(4)	— 0,02	— 0,4
Platin in Salpetersäure	$Pt\ddot{N}$		0,00	0,0
Graphit in Salpetersäure	$C\ddot{N}$	(6)	0,01	0,2
Gold in Salpetersäure	$Au\ddot{N}$	(2)	0,06	1,2
Gold in Schwefelsäure	$Au\ddot{S}$	(1)	0,25	4,9
Quecks. in Schwefelsäure	$Hg\ddot{S}$	(1)	0,70	13,7
Quecks. in salpetersaur.				
Quecksilberoxydul . .	$HgOx$	(4)	0,79	15,5
Platin in Kalilösung . .	PtK	(6)	1,20	23,5
Reines Kupfer in				
Schwefelsäure 1) . .	$Cu\ddot{S}$	(2)	1,39	27,2
Etwas oxyd. Kupfer in				
Schwefelsäure	$Cu\ddot{S}$	(4)	1,75	34,3
Kupfer in Kupfervitriol	CuV	(14)	2,00	39,2
Gold in Kalilösung . .	AuK	(2)	2,31	45,2
Zinn in Salzsäure . . .	StH_2Cl_2	(1)	2,38	46,4
Eisen in Salzsäure . .	FeH_2Cl_2	(1)	2,75	53,9

1) Die erste Zahl muß gebraucht werden, wenn eine reine Kupferplatte als *Kathode* dient, die zweite, wenn eine solche als *Anode* dient, wobei sie sich immer ein wenig schwärzt.

			Elektrom. Kraft.	In d. Einh. des Agom.
Graphit in Kali	CK	(1)	2,84	55,6
Eisen in Schwefelsäure	$\text{Fe}\ddot{\text{S}}$	(9)	2,92	57,2
Zinn in Schwefelsäure	$\text{St}\ddot{\text{S}}$	(8)	2,95	57,8
Kupfer in Kalilösung	$\text{Cu}\ddot{\text{K}}$	(6)	3,10	60,7
Zinn in Kalilösung . .	$\text{St}\ddot{\text{K}}$	(3)	3,94	77,2
Zink in verdünnter Sal- petersäure	$\text{Zn}\ddot{\text{N}}\text{Aq}$	(1)	4,05	79,3
Zink in verd. Salzsäure	$\text{ZnH}_2\text{Cl}_2\text{Aq}$	(1)	4,07	79,7
Zink in Schwefelsäure	$\text{Zn}\ddot{\text{S}}$	(19)	4,17	81,7
Eisen in Kalilösung . .	$\text{Fe}\ddot{\text{K}}$	(2)	4,65	91,1
Zink in Kalilösung . .	$\text{Zn}\ddot{\text{K}}$	(8)	5,48	107,4

Wir könnten nun abermals die Werthe in IV und V benutzen, um eine *dritte Annäherung* erst für die Polarisationswerthe, und dann für die elektromotorischen Kräfte zu erhalten; allein die Unterschiede von den Werthen in IV und V würden völlig unerheblich ausfallen, und wir können bei den Werthen von IV und V stehen bleiben. Um zu zeigen, wie dieselben den Beobachtungen genügen, haben wir nach ihnen die in II aus Beobachtungen erhaltenen Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ berechnet, und der Tabelle unter der Rubrik »berechnet $\Delta_0 - \Delta$ « hinzugefügt; die nebenstehende Columnne giebt die Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe an, und kann als Maassstab der Genauigkeit dienen, welche Beobachtungen dieser Art haben.

Ein Blick auf diese Columnne der Differenzen zeigt uns, dafs sie an manchen Stellen noch sehr bedeutend sind, auf jeden Fall viel bedeutender, als die Unvollkommenheiten der gebrauchten Mefsapparate vermuthen lassen; allein wir waren von Anfang an auf bedeutende Abweichungen gefafst, erstens wegen des schon öfter von uns erwähnten, und mit dem Namen *Veränderung der elektromotorischen Kraft* bezeichneten Umstandes, zweitens aber weil wir bemerkt hatten, dafs in manchen Fällen die Gröfse der Polarisation im Laufe ein und derselben Versuchsreihe merk-

würdig unbeständig war. Da wir nach unserer oben auseinandergesetzten Beobachtungsmethode vier Beobachtungen mit demselben Strom 20° angestellt hatten, wenn die Flüssigkeitszelle eingeschaltet war, wovon die erste ganz im Anfang der Reihe, die letzte ganz am Ende derselben stattfand, so konnten wir an diesen vier Beobachtungen die Unbeständigkeit der elektromotorischen Kräfte, oder, in sofern sie allein stattfand, der Polarisation wahrnehmen, und wir bemerkten hierbei Folgendes:

Während die Agometerablesungen für den Strom 20° , wenn die Flüssigkeitszelle nicht in der Kette war, höchstens um 0,02 (oder um $\frac{1}{50}$ der ganzen Ablesung a_0) von einander abweichen, waren die Ablesungen bei Einschaltung der Zelle gewöhnlich etwas gröfser (als 0,04); allein auffallend gröfser fielen sie aus, wenn gesäuertes Wasser zwischen Platinelektroden zersetzt wurde, also bei jedem Voltameter, wo die Summe der Polarisationen (PtO)+(PtH) thätig waren; selbst bei den besten Versuchsreihen betrug die gröfste Abweichung der einzelnen Ablesungen des Agometers a etwa 0,40 (oder beinahe $\frac{1}{2}$ von a), und zwar nahm die Polarisation während des Schlusses der Kette zu. Dagegen gaben dieselben Platinelektroden in concentrirter Salpetersäure, wo also nur die Polarisation (PtO) stattfand, sehr constante Werthe, die gröfsten Abweichungen überstiegen nicht 0,03 ($\frac{1}{33}$ der ganzen Ablesung). Wir glaubten daher die Unbeständigkeit in (PtH), also in der Polarisation des Platins im Wasserstoff zu suchen, allein Versuche mit denselben Elektroden in concentrirter Salzsäure, wo an der Anode Chlor mit gar keiner oder jedenfalls sehr geringer Polarisation auftrat, an der Kathode aber (PtH) zeigten durch die Constanz der Agometerablesungen, dafs auch diese letzte Polarisation constant seyn kann; die Abweichungen überstiegen nicht 0,05 (oder $\frac{1}{20}$ a). Zugleich war aber die Polarisation von PtH viel geringer, als bei der Wasserzersetzung aus verdünnter Schwefelsäure. Bisher sind wir nicht im Stande den Grund dieser Anomalien bei (PtH) anzugeben; es scheint, dafs nur bei der

Trennung von Sauerstoff, nicht aber von Chlor, die Unbeständigkeit stattfand, oder ist das Abweichende vielleicht in der Anhäufung der Schwefelsäure an der Anode und dem Wasser an der Kathode zu suchen? Spätere Versuche müssen darüber entscheiden. Graphitelektroden zeigen dieselbe Unbeständigkeit.

Dafs die Trennung des Wasserstoffs vom Sauerstoff wenigstens nicht bei allen Elektroden mit Unbeständigkeit der Polarisation verknüpft sey, beweist die Zersetzung des mit Schwefelsäure gesäuerten Wassers zwischen Zinkelektroden (amalgamirten), wo nur (PtH) erscheint, aber sehr constant; die Abweichungen der einzelnen Ablösungen a vom Mittel übersteigt nicht 0,03 ($\frac{1}{120} a$).

Die Unbestimmtheit der Polarisation, welche zwischen Platinelektroden in gesäuertem Wasser stattfindet, ist die Ursache, weshalb wir alle Bestimmungen von (PtO)+(PtH), und also auch von (PtH) (denn sie ist durch Subtraction von PtO aus dieser Summe erhalten) als nicht sehr genau ansehen, und eben so alle Werthe von $\Delta_0 - \Delta$ in unserer Tabelle II, die von (PtH) abhängig sind.

9.

Trotz dieser so eben näher erörterten, in manchen Fällen bedeutenden Gröfse in den Differenzen der beobachteten und berechneten $\Delta_0 - \Delta$ in Tabelle II, ist größtentheils die Uebereinstimmung zwischen beiden doch so augenfällig, dafs die Voraussetzungen, von welchen wir bei der Berechnung ausgegangen sind, sich dadurch als richtig herausstellen, und dafs wir also, ohne vielleicht sonstige modificirende Ursachen zu läugnen, Folgendes durch unsere Versuche als erwiesen ansehen können:

- 1) Die Polarisation der Elektrodenplatten findet nicht statt, sobald keine Gase an ihnen entwickelt werden; die nächste Ursache der Polarisation sind also diese Gase.
- 2) Die Polarisation, welche entsteht, wenn eine Flüssigkeit zwischen Elektroden zersetzt wird, ist die Summe der an jeder Elektrode erzeugten Polarisation.

- 3) Die Polarisation und die elektromotorischen Kräfte summiren sich in algebraischem Sinne in jeder Zersetzungszelle.
- 4) Verschiedene *Combinations* eines Metalles mit einer Flüssigkeit lassen sich in Beziehung auf ihre elektromotorischen Kräfte gegen einander in einer Reihe ordnen, wo jedes folgende positiv ist gegen das vorhergehende, und die elektromotorischen Kräfte durch Zahlen ausdrücken, so dafs die elektromotorische Kraft zweier beliebigen Combinationen gegen einander durch die Differenzen der zu ihnen gehörigen Zahlen ausgedrückt wird.
- 5) Die Werthe der *Polarisation*, welche in Tabelle IV, und der *elektromotorischen Kräfte*, welche in Tabelle V gegeben sind, können für die von uns angewendeten Metallplatten als die den Beobachtungen am besten entsprechenden angesehen werden; für andere Platten derselben Art, die galvanisch gewifs verschieden seyn werden, mögen sie als erste Annäherung gelten.

In Bezug auf No. 5 müssen wir aber eine sehr wesentliche Bemerkung hinzufügen. In dem Aufsatz des *Bulletin physico-math.* (I, p. 234) ¹⁾ ist gezeigt worden, dafs man zwar die Polarisation als unabhängig vom Strom annehmen kann, weil die Zunahme derselben in gar keinem merklichen Verhältnisse zur Zunahme des Stroms steht, dafs indessen eine schwache Zunahme allerdings vorhanden sey, über deren Grund wir hoffen in einem späteren Aufsatze näheren Aufschluß geben zu können. Hier wollen wir uns damit begnügen, die Folgerungen näher zu erörtern, welche eine solche Zunahme der Polarisation für stärkere Ströme auf unsere Tabelle IV und V ausüben mufs. Möge die Polarisation bei dem Strom F (20°) mit $p+d$ (p), die Polarisation bei F' (10°) aber mit p bezeichnet werden, so haben wir nach §. 2 dieses Aufsatzes:

$$F = \frac{K}{L+a_0} \quad F = \frac{K-(k+p+d(p))}{L+\lambda+a}$$

1) Annal. Bd. 59, S. 419. — Vergl. auch meine Bemerkungen im Bd. 62, S. 613, und Bd. 64, S. 366. P.

$$F' = \frac{K}{L + a'_0} \quad F' = \frac{K - (k + p)}{L + \lambda + a'},$$

woraus sich leicht ergibt, wenn wir wiederum $a'_0 - a_0 = \Delta_0$ und $a' - a = \Delta$ setzen:

$$\frac{FF'}{F - F'} (\Delta_0 - \Delta) = (k + p) - \frac{Fd(p)}{F - F'},$$

und im Fall $k = 0$ erhalten wir:

$$\frac{FF'}{F - F'} (\Delta_0 - \Delta) = p - \frac{F}{F - F'} d(p).$$

Wir sehen hieraus, daß die Werthe der Polarisation, die in unserer Tabelle IV aus den beobachteten Werthen

Δ_0 und Δ nach der Formel $\frac{FF'}{F - F'} (\Delta_0 - \Delta)$ hergeleitet

sind, nicht streng richtig sind, sondern einer Correction bedürfen, die von der Gröfse $d(p)$ abhängig ist. Allein die Werthe der elektromotorischen Kräfte in der Tabelle V sind hiervon unabhängig; denn um k allein zu erhalten, müssen wir von dem Werthe, den wir aus der Formel

$\frac{FF'}{F - F'} (\Delta_0 - \Delta)$ abgeleitet haben, noch $p - \frac{Fd(p)}{F - F'}$ abziehen,

und dies ist gerade der für die Polarisation aus

$\frac{FF'}{F - F'} (\Delta_0 - \Delta)$ abgeleitete Werth, wie wir so eben ge-

sehen haben, der auch wirklich von uns abgezogen wurde.

Es folgt also hieraus, daß unsere Tabelle IV der Polarisationen sich auf eine mittlere Polarisation der Elektroden zwischen 10° und 20° bezieht, die Tabelle V aber hiervon unabhängig die richtigen Werthe der elektromotorischen Kräfte giebt.

Die Veränderung der Polarisation wird viel bedeutender bei sehr schwachen Strömen, so daß hierdurch die Phänomene sehr modificirt werden; allein über diesen Gegenstand sind unsere Versuche noch nicht zu Ende geführt, und wir müssen nochmals über diesen Punkt auf einen späteren Aufsatz verweisen.

IV. Ueber ein bei der galvanischen Polarisation vorkommendes Gesetz; von J. C. Poggendorff.

(Gelesen in der Acad. am 18. Dec. 1845. Aus den Monatsberichten der Academie.)

In dem am 5. October dieses Jahres ausgegebenen Stück des Bulletins der physikalisch-mathematischen Klasse der Petersburger Academie, welches ich vor wenigen Tagen empfang, findet sich eine Abhandlung der HH. Lenz und Saweljev über die galvanische Polarisation und elektromotorische Kraft der Hydroketten, die mir, da sie einen Gegenstand betrifft, mit dem auch ich, so weit es meine karge Muße gestattet hat, seit einigen Jahren beschäftigt gewesen bin, zu nachstehenden Zeilen Anlaß giebt.

Schon bei Gelegenheit einer Methode, die relativen Maxima der Stromstärken zweier Volta'schen Ketten zu bestimmen, welche ich der physikalischen Klasse der Academie im Januar 1842 vortrug, und welche sich in den Berichten von jenem Monat abgedruckt befindet ¹⁾, hob ich den Umstand als merkwürdig hervor, daß, *»wenn zwei Volta'sche Ketten von ungleicher Kraft in entgegengesetzter Richtung mit einander verknüpft werden, die schwächere von ihnen, diejenige, deren Strom von der anderen überwältigt wird, in dieser Verknüpfung, also während sie unterliegt, eine größere Kraft entwickelt als für sich, oder bei Verknüpfung mit der anderen Kette in gleichem Sinne.«* Ich zeigte dies sowohl an einer constanten, als an einer inconstanten Kette, und bezeichnete das Resultat als wahrscheinlich die Folge einer Polarisation.

Im September desselben Jahres sah ich mich genöthigt auf den Gegenstand zurückzukommen, um die eben angeführte Thatsache gegen einige Einwürfe zu rechtfertigen, die mir von Seiten des Hrn. Jacobi in Petersburg gemacht worden waren. Ich hob die Merkwürdigkeit der Er-

1) Auch in diesen Annalen, Bd. 55, S. 55.

scheinung nochmals hervor, und äufserte, dafs ich sie weiter zu verfolgen gedächte ¹⁾).

Das ist seitdem nun auch geschehen. Eine zahlreiche Reihe von Messungen, untermischt mit vielen dahin gehörigen qualitativen Versuchen, die ich im November 1843 begann, zunächst bei der sogenannten *Gassäule*, dann aber bald auf die eigentliche Polarisation ausdehnte, und von welcher einzelne Bruchstücke in den Monatsberichten vom December 1843, Januar und August 1844 veröffentlicht wurden, führte mich zu der Ueberzeugung, dafs die *ursprüngliche elektromotorische Kraft einer Volta'schen Kette durch die Polarisation nicht geändert wird, so dafs die Gegenkraft, mit welcher bei entgegengesetzter Combination zweier Ketten, die schwächere der stärkeren widerstrebt, einfach die Summe ihrer ursprünglichen Kraft und der Polarisation ihrer beiden Platten ist.*

Ich theilte dies Gesetz einigen meiner Freunde privatim mit, stand aber an, dasselbe öffentlich bekannt zu machen, weil die numerischen Werthe, auf welche dasselbe sich stützte, ungeachtet sie für mich hinlängliche Beweiskraft hatten, doch nicht diejenige Constanz und Uebereinstimmung zeigten, welche ich zur Sicherung desselben gegen etwaige Einwürfe für nöthig hielt.

Dasselbe Gesetz findet sich nun in der Abhandlung der HH. L. und S. aufgestellt, zwar in anderer, aber doch auch nicht schärferer Weise nachgewiesen, als es von mir geschehen war. Während ich es bei inconstanten Ketten auffand, geschah es von ihnen bei constanten, und, wie es bei dieser Untersuchung nothwendig ist, bestimmten sie, gleich mir, die Polarisation jeder Platte der Kette für sich. Ihre Methode ist hie und da eine andere als die meine, und eben so weichen unsere Resultate mitunter nicht unbedeutend von einander ab.

Während sie z. B. die Polarisation einer mit Sauerstoff bekleideten Platinplatte im Verhältnifs 248 : 300 kleiner finden, als die einer gleichen mit Wasserstoff bedeckten

1) Annalen der Physik, Bd. 57, S. 88.

Platte, habe ich durch eine eigends dazu eingerichtete Wippe beide Polarisationen einander gleich gefunden, so daß eine neutrale Platinplatte genau in der Mitte zwischen den beiden polarisirten steht.

Bei den oxydirbaren Metallen lassen sie mittelst zweier Platten desselben den Strom durch eine saure Flüssigkeit gehen, betrachten die Platte, welche sich oxydirt, als unverändert bleibend, und schreiben also die gemessene Polarisation alleinig der mit Wasserstoff bekleideten Platte zu. Dasselbe Verfahren habe ich, in Ermangelung eines besseren, ebenfalls benutzt. Die Unvollkommenheit desselben einsehend, habe ich mannigfache Versuche gemacht, eine tadelloosere aufzufinden, und gerade diese Bestrebungen waren es, die mich bisher abhielten, etwas von den Resultaten meiner Untersuchung zu veröffentlichen.

Als Beispiel von der angewandten Methode mag hier eine im Februar 1844 angestellte Versuchsreihe, bei welcher der Satz an einer Zink-Platin-Kette aufgefunden wurde, im Detail angegeben seyn.

Der Gang war im Allgemeinen der, daß die Kraft und der wesentliche Widerstand des polarisirenden Stroms bestimmt wurden, zuvörderst für sich und dann nach successiver Einschaltung eines Platinpaars und einer Zink-Platin-Kette, deren Kraft nach der von mir in den Monatsberichten von 1841 ¹⁾ beschriebenen Methode zuvor ermittelt worden. Diese letztere Kraft mußte dann gleich seyn der Kraft der polarisirenden Batterie, vermindert um die Kraft des Systems und die Polarisation beider Platten der polarisirten Kette.

Die Platinplatten standen drittehalb Zoll tief in verdünnter Schwefelsäure. Ihre Polarisation wurde durch folgende Messungen gefunden. Es bezeichnen dabei: l die der Batterie hinzugefügte Drahtlänge, ausgedrückt in Par. Zollen eines $\frac{1}{8}$ Lin. dicken Neusilberdrahts; i die Stromstärke oder vielmehr die durch die Sinusbussole gemessenen Winkel, deren Sinus die relativen Werthe der Stromstärke vorstellen; c. c. die daraus hergeleitete absolute Stromstärke, aus-

1) Auch in diesen Annalen, Bd. 54, S. 160.

gedrückt in Kubikcentimeter Knallgas bei 0° und $0,76$ pro Minute; r der wesentliche Widerstand der Batterie oder des Systems, mit Einschluss des der Bussole, ebenfalls ausgedrückt in Par. Zollen Neusilberdraht von $\frac{1}{8}$ Lin. Dicke; k die Kraft der Batterie; k'' die Kraft des aus ihr und den Platinplatten gebildeten Systems, und endlich $p = k - k''$ die Polarisation.

Zeit.	<i>l.</i>	<i>i.</i>	<i>c. c.</i>	<i>r.</i>	<i>k.</i>	<i>p.</i>
Batterie von 2 Grove's für sich						
10 ^h 22'	50	52° 51' }	73 50 }	8,78	46,85	
29	40					
Batterie mit Platinpaar						
11 ^h 25'	6	80° 15' }	13,11 }	12,79	<i>k''</i>	
28	8	62 58 }	11,85 }			
32	10	54 17 }	10,80 }			
35	20	34 56 }	7,61 }			
40	40	21 17 }	4,83 }			
46	80	12 14 }	2,82 }			
50	160	6 42 }	1,55 }			
57	340,87	3 27 }	0,80 }			
12 ^h 6'	80	12 8 }	2,80 }			
10	40	21 11 }	4,81 }			
15	20	34 12 }	7,48 }	9,04	<i>k</i>	
22	10	53 39 }	10,71 }			
25	8	61 27 }	11,68 }			
30	6	76 41 }	12,94 }			
Batterie für sich						
40'	40	71° 34' }	52 0 }	9,04	46,53	
50	50					

Der erste Werth von k'' wurde mittelst der Ohm'schen Formel aus den beiden bei 11^h 25' und 11^h 28' gemessenen Stromstärken berechnet, was wegen der geringen Schwankungen, welchen die Polarisation bei gröfseren Stromstärken unterliegt, erlaubt ist, und auch, wie ich mich überzeugt habe, nahezu denselben Werth giebt, den man nach anderen Methoden erhält. Die folgenden Werthe sind die Producte von i in $(r + l)$. Diese und ähnliche Reihen von Messungen überzeugten mich übrigens, dafs die Polarisation von der Stromstärke abhängt, desto mehr, je geringer diese ist.

Die Hälfte der für p gefundenen Werthe mufste, den Versuchen mit der Wippe zufolge, die Polarisation der mit

Sauerstoff bekleideten Platinplatte in Bezug auf eine neutrale Platinplatte seyn. Auf ähnliche Art wurde die Polarisirung einer mit Wasserstoff bekleideten Zinkplatte, innerhalb der Stromstärken $\sin 53^\circ 46'$ und $\sin 18^\circ 15'$ zwischen 4,98 und 5,36 gefunden. Die Polarisirung einer Zink-Platin-Kette, deren Strom durch den Strom einer Batterie überwältigt wird, liegt hienach also innerhalb der angegebenen Stromstärken zwischen 18,74 und 19,50.

Nun wurde die Kraft einer Zink-Platin-Kette, deren Platten beide in verdünnter Schwefelsäure standen, mittelst des Compensationsverfahrens bestimmt, und dann diese Kette mit einer Grove'schen Batterie aus drei Elementen in entgegengesetzter Richtung combinirt.

Nach dem Compensationsverfahren ist die Kraft k' der inconstanten Kette gleich dem Widerstand r' des Drahts, der die ungleichnamigen Platten beider Electricitätsquellen verbindet, multiplicirt mit der darin vorhandenen Stromstärke i' . Diefs ergab bei zwei Versuchen:

r' .	i' .	k' .
32,75	$41^\circ 45'$	21,81
32,19	$42^\circ 12'$	21,62.

Die Combination dieser Kette mit der Batterie lieferte folgende Zahlen:

Zeit.	I .	i .	$c. c.$	r .	$k - (k' + p)$	p .
		Batterie — Kette				
11 ^h 41'	15	$79^\circ 18'$	13,07)	13,09	27,60	19,18
46	17	$66^\circ 32'$	12,20)		27,90	18,38
50	20	$57^\circ 30'$	11,22		28,93	17,85
53	40	$33^\circ 2'$	7,25		30,43	16,35
57	80	$19^\circ 5'$	4,35		32,18	14,60
12 ^h 1'	160	$10^\circ 43'$	2,47		35,16	12,25
5	340,87	$5^\circ 42'$	1,32			
		Batterie für sich			k	
11	60	$77^\circ 47'$				
15	80	$49^\circ 31'$		10,18	68,59	

Die direct erhaltenen Werthe von p fallen allerdings nicht genau zusammen mit den berechneten, kommen ihnen aber doch so nahe, daß ich, in Erwägung der hiebei vorkommenden Fehlerquellen, zumal da andere Messungen an Ketten von Eisen-Platin und Kupfer-Platin ähnliche Ap-

proximationen ergeben hatten, es als Gesetz betrachten zu können glaubte, daß die Gegenkraft einer überwältigten Kette einfach die Summe ihrer ungeänderten elektromotorischen Kraft und der Polarisation ihrer beiden Platten sey.

Die Petersburger Physiker haben dieß Gesetz nur benutzt, um mit Zugrundlegung des Volta'schen Gesetzes der Spannungen die galvanische Reihe verschiedener Metalle in verschiedenen Flüssigkeiten festzusetzen, auf eine ähnliche indirecte Weise, wie ich in den Monatsberichten von 1841 die Kraft der Zink-Eisen-Kette aus den gemessenen Kräften von dreifsig und einigen constanten Ketten herzuleiten suchte. Ich halte das Gesetz zu diesem Behufe für entbehrlich, da sich eine directere und schärfere Bestimmung der elektromotorischen Kräfte inconstanter Ketten durch das von mir zu diesem Zweck ersonnene Compensationsverfahren erlangen läßt. Allein in anderer Beziehung, in Beziehung auf die so oft verhandelte und noch nicht genügend beantwortete Frage über die Entstehung der hydrogalvanischen Ströme scheint mir das Gesetz von großer Bedeutung zu seyn.

Denn wenn eine galvanische Kette unter Umständen, wo keine elektrolytische Auflösung ihres positiven Metalls stattfinden kann, genau dieselbe elektromotorische Kraft entwickelt als im umgekehrten Fall, so ist klar, daß wenigstens der Act des chemischen Angriffs nicht die Quelle der galvanischen Elektricität seyn kann, diese also, wenn sie überhaupt eine chemische ist, in den Affinitäten, welche diesen Act hervorzurufen trachten, gesucht werden muß.

Gerade dieser Beziehung wegen habe ich von dem Moment an, wo ich das Gesetz erkannte, einige Wichtigkeit auf dasselbe gelegt, mich aber zugleich gescheut, eher mit demselben hervortreten, als bis es in der erwähnten Streitfrage ein vollgültiges Stimmrecht haben könnte. Auch jetzt noch würde ich in dieser Zurückhaltung beharrt haben, wenn ich nicht, um die Selbstständigkeit der künftig der K. Academie vorzulegenden Untersuchung zu rechtfertigen, geglaubt hätte, das Stillschweigen brechen zu müssen.

V. Ueber die Elasticität der Gase; von V. Regnault.

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

— Meine Versuche bestätigen nicht die der HH. Arago und Dulong; vielmehr zeigen sie, daß die atmosphärische Luft sich schon vom Drucke einer einzigen Atmosphäre an merklich vom Mariotte'schen Gesetz entfernt. Das von mir angewandte, viel schärfere und empfindliche Verfahren hat Resultate von solcher Nettigkeit gegeben, daß ich nicht an deren Genauigkeit zweifle. Bezeichnen V_0 und V_1 , die Luftvolumen unter den Drucken P_0 und P_1 , so ist das Verhältniß

$$\left(\frac{V_0}{V_1}\right) \\ \left(\frac{P_1}{P_0}\right)$$

immer größer als eins, und es nimmt mit dem Druck auf eine vollkommen regelmäßige Weise zu. Die Versuche wurden bis etwa 30 Atmosphären getrieben. Die atmosphärische Luft folgt also dem Mariotte'schen Gesetz desto besser, je schwächer ihre Dichtigkeit ist. Stickgas gab ganz ähnliche Resultate. Kohlensäure entfernt sich, wie man schon wußte, sehr stark vom Mariotte'schen Gesetz. Man wird natürlich auf den Gedanken gebracht, daß das Mariotte'sche Gesetz nur für einen vollkommenen Gaszustand gültig sey, und daß die atmosphärische Luft sich diesem Zustand nur nähere, wenn sie sehr verdünnt ist. Es bedurfte nothwendig der Anstellung von Versuchen mit Wasserstoffgas. Ich habe sie gemacht, aber dabei ein sonderbares Resultat erhalten, das mich sehr in Erstaunen setzte; es scheint mir von der Art, daß es unsere Ideen über die mechanische Constitution der Gase von Grund aus umändert. Das Wasserstoffgas folgt ebenfalls nicht dem Mariotte'schen Gesetz, aber es weicht davon im *entgegengesetzten* Sinne ab. Das obige Verhältniß, welches für Luft und andere Gase größer als eins ist, und mit dem Drucke zunimmt, ist beim Wasserstoffgase immer kleiner als eins, und nimmt, wenigstens bis zum Druck von 30 Atmosphären, fortwährend ab, so daß das Wasserstoffgas ein *mehr als vollkommenes Gas* seyn würde. —

VI. *Ueber die Ablenkung der Magnetnadel durch die elektrische Batterie; von P. Rieffs.*

Ich habe vor langer Zeit über diesen Gegenstand Versuche bekannt gemacht, aus welchen sich ergab, daß die Ablenkung der Nadel abhängig von der Oberfläche der Batterie ist, und zwar bei Vergrößerung der Oberfläche abnimmt. Als ich vor Kurzem die Beschreibung jener Versuche durchlas, fiel mir der Umstand auf, daß bei einigen derselben ein nach der Entladung nachhaltiges Zischen, und überall noch nach einigen Minuten ein Residuum bemerkt wurde ¹⁾, wogegen ich neuerdings erfahren hatte, daß eine Wassersäule von den dort gebrauchten Dimensionen eine Batterie vollständig entladet ²⁾. Ich wurde dadurch veranlaßt, die Versuche über die Ablenkung zu wiederholen. Es wurde die in diesen Annalen, Bd. 65, S. 486, beschriebene Batterie angewendet, in welcher sieben Flaschen, einzeln oder zusammen benutzt werden konnten; bei der Entladung war die Innenseite der Batterie mit dem einen Arme eines Ausladers verbunden, während an dem anderen ein langer Kupferdraht zu dem Multiplicator ging, der ferner mit der Außenseite der Batterie und einer guten Ableitung in Verbindung gesetzt war. Der Multiplicator hatte 260 gut von einander isolirte Windungen, aus einem 105 Fuß langen, $\frac{1}{6}$ Linien dicken Kupferdraht und fünf Lagen bestehend, die Doppelnadel war $22\frac{1}{2}$ Linien lang, und besaß absichtlich eine bedeutende Richtkraft. Zwischen den Armen des Ausladers wurde eine Glasröhre von nahe 9 Zoll Länge und 4 Linien innerer Weite eingeschaltet, die 13,68 Grammen destillirten Wassers enthielt. Diese Vorrichtung entlud die Batterie augenblicklich und vollständig; ein an der Innenseite derselben befestigtes elektroskopisches Pendel fiel bei der Entladung sogleich, und weder das nach-

1) Diese Annalen, Bd. 40, S. 353.

2) Ebend. Bd. 65, S. 533.

haltige Zischen, noch ein Residuum wurde bemerkt. Es wurde nun die Ablenkung der Doppelnadel bei verschiedener Oberfläche der Batterie, und bei verschiedenartiger Einschaltung in den Schließungsbogen, von Zeit zu Zeit auch die Oscillationsdauer der Nadel beobachtet. Die in dem Folgenden gebrauchte Salmiaklösung in der Röhre wog 14 Grammen, der Baumwollenfaden war 16 Zoll lang und mit destillirtem Wasser befeuchtet, der Lindenholzcyylinder 2 Zoll lang, 1 Zoll breit und war mehrere Tage in Brunnenwasser getaucht gewesen.

1 Schwingung der Nadel 6",8.

Einschaltung.	Flaschenzahl.	Elektricitätsmenge.	Ablenkung.
Wasser	7	18	32°
	2	18	31
	7	18	31
Salmiaklösung	7	18	22 ein Funke erscheint zwischen den Windungen. Die Doppelnadel gestrichen.

1 Schwingung der Nadel 10"

Wasser	7	10	27°
	—	—	27
	1	10	27
Baumwollenfaden	—	—	27
	1	10	27
	7	10	27
Salmiaklösung	7	10	30 die Nadel kehrt nicht auf Null zurück und gebraucht zu 1 Oscill. 13",8. Der Apparat in Stand gesetzt.

1 Schwingung 6",2.

Salmiaklösung	7	8	13°
	—	—	13
	—	—	14
Wasser	7	8	13
	1	8	14
Holzcyylinder	7	8	14
	—	—	14
	1	8	12 Funke zwischen den Windungen.

Das

Das feuchte Holz und die Salzlösung geben also unsichere Resultate, da bei ihnen eine stärkere Ansammlung von Elektricität in den Multiplicatorwindungen und damit eine Aenderung des Magnetismus der Doppelnadel nicht zu vermeiden ist. Die Einschaltung des destillirten Wassers hatte diesen Uebelstand nicht, und gab hinlänglich constante Resultate (der Kreis, auf dem die Nadel spielte, war von 2 zu 2 Grad getheilt), aber gegen früher zeigte sich der Unterschied, dafs die Ablenkung von der Oberfläche der Batterie unabhängig blieb. Ich hatte mich bei jedem Versuche überzeugt, dafs eine ganz vollständige Entladung stattfand, und die früheren Resultate konnten nur durch das bei ihnen bemerkte Residuum veranlafst worden seyn, von dem mich spätere Versuche gelehrt hatten, dafs es bei Einschaltung von Wasser viel gröfser ist, als bei ganz metallischer Schließung ¹⁾, und auferdem mit vermehrter Oberfläche der Batterie zunimmt, statt dafs es bei metallischer Schließung von der benutzten Oberfläche unabhängig bleibt. Dafs diese Erklärung die richtige sey, zeigen die folgenden Versuche, bei welchen aufer der Wassersäule ein Funkenmikrometer in den Schließungsbogen eingeschaltet war, dessen Kugeln erst in Berührung und dann in einige Entfernung von einander gebracht waren.

Kugeln des Funkenmikrometers in Berührung.

Flaschenzahl.	Elektricitätsmenge.	Ablenkung.
7	10	22 kein Residuum
1	10	22 kein Residuum

Kugeln 0,1 Lin. von einander.

7	10	13 ohne das Residuum fortzunehmen die Batterie auf's Neue geladen.
7	10	21 starkes Residuum.
7	10	12 die Batterie gleich wieder gelad.
7	10	21 starkes Residuum.
1	10	20 die Batterie wieder geladen.
1	10	21 schwaches Residuum.
1	10	20 wieder geladen.
1	10	21 schwaches Residuum.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 53, S. 14.

Kugeln in Berührung.

Flaschenzahl.	Elektricitätsmenge.	Ablenkung.
1	10	22 kein Residuum.
7	10	22 kein Residuum.

Die Unterbrechung des Schließungsbogens von $\frac{1}{16}$ Linie, die bei ganz metallischem Bogen in allen mitgetheilten Versuchen ein gleiches Residuum gegeben haben würde, hat also hier, bei Einschaltung der Wassersäule, einen bedeutenden Einfluss auf dasselbe geübt. Während dies Residuum bei Anwendung Einer Flasche so gering war, dass es, zu der constanten Elektricitätsmenge in der Batterie hinzugefügt, die magnetische Ablenkung nur von 20 auf 21 Grad zu bringen vermochte, hat dasselbe bei sieben Flaschen die Ablenkung von $12\frac{1}{2}$ auf 21 Grad vermehrt. Wurde die Unterbrechung aufgehoben und damit das Residuum vermieden, so trat die Ablenkung von 22 Grad ein, durch eine Elektricitätsmenge, die gleichgültig in einer oder sieben Flaschen angehäuft seyn konnte. Diese merkwürdige Wirkung der langsamen Entladung durch Wasser wird aus den Betrachtungen erklärlich, die ich in diesen Annalen (Bd. 53, S. 15) über diese Entladungsweise mitgetheilt habe.

Was die Ablenkung der Magnetnadel durch vollständige Entladung der Batterie betrifft, so erscheint dieselbe in den bisher zugänglichen Versuchen unabhängig von der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie und der Beschaffenheit des angewandten Zwischenleiters im Schließungsbogen. Bestimmter lässt sich das Ergebniss der obigen Versuche nicht aussprechen, da zu bedenken ist, dass hier eine sehr complicirte Erscheinung vorliegt, die nur zwischen eng gestellten Bedingungen variirt werden kann. Die Entladung der Batterie darf weder zu schnell noch zu langsam geschehen, damit eine Ablenkung der Nadel überhaupt erfolge, und wo sie erfolgt, ist sie eine momentane Wirkung des elektrischen Stroms und von der Ablenkung durch den galvanischen Strom wesentlich verschieden. Wenn daher meine Versuche bei vollständiger Entladung der Batterie auch mit denen übereinstimmen, die Faraday in den

Experimental researches, alinea 363 (diese Annalen, Bd. 29), bekannt gemacht hat, so erscheinen mir die von ihm daraus hergeleiteten Gesetze und Folgerungen von sehr precärer Natur. Nachdem Faraday durch eine Batterieentladung eine bestimmte Ablenkung am Multiplicator erhalten hat, construirt er ein Volta'sches Element, das, $3\frac{1}{2}$ Secunden auf den Multiplicator wirkend, dieselbe Ablenkung hervorbringt, und schließt, daß die von dem Elemente gelieferte Elektrizitätsmenge der in der Batterie angehäuften gleich sey (alinea 371). Dieser Schluß scheint mir so wenig gerechtfertigt, als es der auf die Gleichheit zweier Magnete seyn würde, die eine gleiche Ablenkung am Multiplicator hervorbringen, nachdem der eine $3\frac{1}{2}$ Secunden lang, der andere eine viel kürzere unbekannte Zeit dem Instrumente nahe gebracht war.

Wir haben noch keine sichere Basis, von der aus der Strom der Reibungselektricität mit einem anderen Strome zu vergleichen wäre, und bis diese gewonnen seyn wird, kann eine solche Vergleichung der Wissenschaft weniger förderlich seyn, als das gesonderte experimentelle Studium der Wirkungen dieser Ströme. Auch das folgende Beispiel giebt hierzu einen Beleg. Als Ampère gleich nach der Oersted'schen Entdeckung den elektrischen Strom an der galvanischen Säule definirte, gab er beiläufig an, daß ein solcher auch durch Reibungselektricität erzeugt werden kann, wenn man Conductor und Reibzeug einer Elektrisirmaschine mit einander verbindet, daß aber an der Maschine die erzeugte Elektrizitätsmenge in einer gegebenen Zeit dieselbe bleibe, welches Leitungsvermögen auch die Schließung besitze (*quelle que soit la faculté conductrice du reste du circuit*), während die Menge, welche die Säule in Bewegung setzt, in's Unbestimmte wächst, wenn man die Enden derselben durch einen besseren Leiter verbindet ¹⁾. Ein leichter, an jeder Elektrisirmaschine anzustellende Versuch zeigt, daß dies nicht richtig ist. Verbindet man Conductor und

1) *Annales de chimie*, T. XV (1820). Ampère, *recueil d'observations électrodyn.* Par. 1822. p. 13.

Reibzeug durch einen langen dünnen Metalledraht oder durch einen kurzen, mit Wasser genästen Baumwollenfaden, so kann man während des Spieles der Maschine vom Conductor Funken ziehen. Bei dieser Verbindung bleiben Scheibe und Conductor geladen, und es wird nothwendig in gleicher Zeit viel weniger Elektrizität erzeugt und abgegeben, als bei besser leitender Verbindung, die den Conductor fortwährend entladet. In neuerer Zeit hat man jene Ansicht wiederholt, und, indem man sich auf Versuche über Ablenkung der Magnetonadel stützte, einen Unterschied zwischen dem Strome durch Reibungselektrizität und dem durch Galvanismus, Thermoelektrizität, Induction erzeugten darin zu finden geglaubt, daß die Wirkung des ersten von der Beschaffenheit des durchlaufenen Bogens unabhängig sey. Auch diese Angabe widerspricht bekannten Erfahrungen. Eine elektrische Batterie liefert bei der Entladung einen Strom, der in dem Schließungsbogen thermische, mechanische, magnetische Wirkungen hervorbringt. Wer einmal einen Draht durch die Batterie zu schmelzen versucht hat, wird nicht zweifeln, daß die thermische und mechanische Wirkung von der Dichtigkeit der Elektrizität in der Batterie und von dem Leitungsvermögen des ganzen Schließungsbogens abhängt, und es könnte also jener Unterschied nicht allgemein, sondern nur in Bezug auf die magnetische Wirkung gelten. Aber auch unter dieser Einschränkung ist derselbe weder erwiesen noch wahrscheinlich. Wenn die Einwirkung der Natur des Schließungsdrahtes und der Dichtigkeit der Elektrizität in der Batterie bei den beschränkten Versuchen über die Ablenkung der Nadel verdeckt bleibt, so tritt dieselbe dagegen bei der Magnetisirung von Nadeln durch den ganz metallischen Schließungsbogen auf das Entschiedenste hervor, wie Savary ¹⁾ gezeigt hat und ich bestätigt gefunden habe.

1) *Annales de chimie*, T. XXXIV. — Poggendorff's *Annal.* Bd. 9, S. 443.

VII. Ueber natürliches und künstliches Ultramarin; vom Prof. C. Brunner in Bern.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Das unter der Benennung *Ultramarin* bekannte Farbmateriale ist schon oft Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen. Die Bestrebungen der Chemiker waren dabei von zweierlei Art. Zuerst suchte man durch die Analyse des sogenannten natürlichen Ultramarins dessen Zusammensetzung auszumitteln, um nachher nach Anleitung des hiedurch erhaltenen Resultats eine ähnliche Verbindung künstlich darzustellen.

A. Natürliches oder ächtes Ultramarin.

Die Bereitung dieser Substanz geschieht durch größtentheils mechanische Manipulationen, welche bezwecken, dieselbe aus dem Lasurstein, in welchem sie sich eingemengt befindet, abzutrennen. Wenn auch die Verfahrensarten in etwas verschieden angegeben werden, so kommen sie doch sämmtlich darin überein, daß sie auf ein Herausschlämmen aus dem gepulverten Gestein hinauslaufen.

Nachdem der Lasurstein durch öfteres Glühen und Ablöschen in kaltem Wasser hinlänglich mürbe gemacht ist, wird er zu Pulver zerrieben. Dieses wird hierauf mit einer geschmolzenen Mischung aus Wachs, Harz, Pech und Oelen angerührt, und alsdann mit lauem Wasser in einem steinernen Mörser bearbeitet. Aus dem emulsionartigen Gemenge setzt sich das Ganggestein ab, während das leichtere Ultramarin aufgeschlämmt bleibt. Durch Wiederholung und zweckmäßige Leitung dieses Processes sucht man möglichst allen blaufärbten Stoff auszuziehen, und sondert ihn in verschiedene Sorten, die zu verschiedenen Preisen in den Handel gebracht werden. Diejenigen von geringster Qualität, die bereits durch beigemengtes Ganggestein verunreinigt sind, führen die Benennung *Ultramarin-*

asche, cendre d'outremer. Der hohe Preis der ersten Qualitäten dieser Substanz wird, abgesehen von der mühsamen und schwierigen Darstellung, auch vorzüglich durch die geringe Ausbeute herbeigeführt, da man selbst aus gutem Lasurstein, nach Clément und Desormes ¹⁾, nur 2 bis 3 Procent gewinnt.

Die erste chemische Zerlegung dieser Substanz verdanken wir den oben genannten Chemikern ²⁾. Dieselben fanden in 100 Theilen:

Kieselerde	35,8
Thonerde	34,8
Natron	23,2
Schwefel	3,1
kohlensauen Kalk	3,1.

Viele Jahre später lieferte (1828) C. G. Gmelin ³⁾ eine neue Analyse einer von ihm aus Paris bezogenen Probe mittlerer Qualität, und fand darin:

Kieselerde	47,306
Thonerde	22,000
Natron (kalihaltig)	12,063
Kalk	1,546
Schwefelsäure	4,679
Schwefel	0,188
Wasser, harzige Substanz nebst Verlust	12,218.

Außer diesen beiden Analysen sind mir keine bekannt geworden. Dagegen besitzen wir mehrere Untersuchungen des Lasursteines, des Materials, aus welchem jene kostbare Farbe gezogen wird. Obgleich es unmöglich ist dieselben auf rationelle Weise zu vergleichen, indem offenbar ein so gemengtes Fossil, in verschiedenen Proben untersucht, keine nur irgendwie übereinstimmende Resultate geben kann, so suchte man doch auch auf diesem Wege über die Natur

1) *Annales de chimie*, LVII, p. 317.

2) Ebendasselbst, p. 322.

3) Naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgegeben von einer Gesellschaft in Württemberg, II, S. 194. (Auch diese Ann. XIV, S. 367.)

des darin enthaltenen Farbstoffs einigen Aufschluss zu gewinnen. Ich stelle hier die Resultate dieser Analysen zusammen:

	Klaproth ¹⁾ .	L. Gmelin ²⁾ .	Varrentrapp ³⁾ .
Kieselerde	46,0	49	45,50
Thonerde	14,5	11	31,76
Natron		8	9,09
Kalk	17,5	16	3,52
Schwefel			0,95
Schwefelsäure	4,0	2	5,89
Eisenoxyd	3,0	4	0,86 (metallisch)
Chlor			0,42
Wasser	2,0		0,12
Kohlensäure	10,0		
Talkerde		2	

Die wichtigste Frage, welche sich für die Technik darbot, war die, zu wissen, welchem unter diesen Bestandtheilen nun eigentlich die blaue Färbung zuzuschreiben sey. Hierüber waren die Meinungen verschieden.

Margraff ⁴⁾, welcher schon im Jahr 1758 einige Versuche über Lasurstein bekannt machte, widerlegte die, wie es scheint, damals verbreitete Meinung, daß der Lasurstein Kupfer enthalte, und ist geneigt, die Farbe einem Eisengehalte zuzuschreiben.

Guyton-Morveau ⁵⁾ erklärte das färbende Princip für Schwefeleisen. Dieser Meinung traten, wie es scheint, die Meisten bei. In neuester Zeit wurde sie wieder durch Varrentrapp ⁶⁾ vertheidigt. Clément und Desormes konnten in einer vorzüglich schönen Sorte von Ultramarin dieses Metall nicht auffinden. Ueber die Frage, welches die färbende Substanz sey, äußern sie kein Wort.

1) Beiträge, 1, S. 189.

2) Schweigger's Journal, Bd. 14, S. 329.

3) Poggendorff's Annalen, Bd. 49, S. 520.

4) *Histoire de l'Académie royale de Berlin, année 1758, p. 10.*

5) *Annales de chimie, XXXIV, p. 54.*

6) Poggendorff's Annalen, Bd. 49, S. 521.

B. Künstlich erzeugtes Ultramarin.

Den Uebergang zu der Untersuchung und Bereitung der künstlichen, dem Farbstoff des Lasursteins ähnlichen Massen bilden einige zufällig gemachte Beobachtungen.

So führt Göthe (italiänische Reise. — Palermo, 13. April 1787) an, daß man in Sicilien eine Art von Glasfluß, der sich in den Kalköfen bilde, in Tafeln geschnitten statt Lapis Lazuli zum Furniren von Altären, Grabmälern und anderen Verzierungen in Kirchen anwende.

Einen noch bestimmteren Fingerzeig zur Hervorbringung ähnlicher blauer Verbindung gab aber eine in einer Sodafabrik in Frankreich von Tessaert ¹⁾ gemachte Beobachtung. Man bemerkte nämlich daselbst die Erzeugung einer auffallend blau gefärbten Substanz, die sich in den Oefen bildet, seitdem man sie aus einer Art von Sandstein gebaut hatte, während früher, so lange sie aus Backsteinen bestanden, dieselbe nicht erzeugt wurde. Vauquelin fand bei Untersuchung in dieser blauen Verbindung, nach Abscheidung des mechanisch eingemengten Sandes, welcher 44 Procent betrug, schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Kieselerde, Thonerde, nebst etwas Eisen und Schwefel. Er wies, auf diese Analyse gestützt, die Analogie dieser Verbindung mit dem Ultramarin nach.

Es lag nun nicht mehr ferne, durch synthetische Versuche eine Methode aufzufinden, durch welche dergleichen Verbindungen erzeugt werden könnten. Es scheint, daß dieses zuerst in Frankreich gelang. Guimet war der erste, der ein dem ächten Ultramarin nahestehendes Product in den Handel brachte, und noch jetzt ist das unter seinem Namen verbreitete eines der schönsten.

Mittlerweile haben weder Gelehrte noch Techniker versäumt, diesen Gegenstand weiter zu bearbeiten. Von letzteren scheint, vielleicht mehr auf empirischem Wege, ohne Zweifel aber gleichwohl in Folge analytischer Untersuchungen der im Handel verbreiteten Producte, die Bereitung in mehreren Weisen entdeckt worden zu seyn. Daß man je-

1) *Annales de chimie*, LXXXIX, p. 88.

doch nichts Bestimmtes hierüber erfuhrt ist natürlich. Die Veröffentlichung der Verfahrungsarten gehört im Allgemeinen nicht zu dem Geschäfte des Fabrikanten. Dafs diese Methoden ziemlich ausgebildet und sicher seyen, geht aus den bedeutend erniedrigten Preisen und den zum Theil wirklich schönen Qualitäten der gegenwärtig im Handel verbreiteten Präparate hervor.

Ohne Zweifel wurde diese Fabrication am meisten gefördert durch die von C. G. Gmelin im Jahr 1828 bekannt gemachte Abhandlung ¹⁾. In dieser gründlichen Arbeit ertheilt Gmelin eine deutliche Vorschrift zur Bereitung von künstlichem Ultramarin. Wenn auch dieselbe nicht als eine ganz sichere und ein immer gleichartiges, ja vielleicht nie ein dem natürlichen Stoffe sehr annäherndes Product liefernde anzusehen ist, auch wohl die heut zu Tage so niedrigen Preise dieser Fabrikate nicht aushalten dürfte, so mag sie doch wohl für alle seitherigen Bestrebungen den Ausgangspunkt gebildet haben.

Einzelne Analysen von künstlichen Ultramarinsorten haben in der neuesten Zeit Elsner und Varrentrapp geliefert. Ihre Angaben sind folgende:

	Varrentrapp ²⁾ .	Elsner ³⁾ .
Natron	21,476	23,00
Kali	1,752	
Kalk	0,021	
Thonerde	23,304	29,50
Kieselerde	45,604	40,00
Schwefelsäure	3,830	3,40
Schwefel	1,685	4,00
Eisen	1,063	Oxyd 1,00
Chlor	Spuren	

1) Naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgegeben von einer Gesellschaft in Württemberg, II, S. 191. (Ann. Bd. 14, S. 363.)

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 49, S. 520.

3) Dingl. polytechn. Journ. Bd. 83, S. 461.

Die Vorschrift, welche Gmelin zur Bereitung des Ultramarins mittheilt, ist kürzlich folgende:

Wasserhaltende Kiesel Erde (aus einem natürlichen Silicate auf gewöhnliche Art bereitet) wird in einer Auflösung von Aetznatron aufgelöst, dazu so viel reines Alaunerdehydrat zugesetzt, dafs auf 35 Theile wasserfreie Kiesel Erde etwa 30 Th. wasserfreie Thonerde kommen. Die breiarartige Masse wird unter fleissigem Umrühren zum trocknen Pulver abgedampft, dieses zerrieben und mit ungefähr gleich viel Schwefelblumen innig gemengt. Zu dieser Mischung wird nun ein Gemenge aus gleichen Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons und Schwefelblumen zugesetzt, und zwar so viel, als das durch das erste Abdampfen nach dem Eintragen des Alaunerdehydrats erhaltene Pulver betrug. Dieses Gemenge wird nun in einem gut verschlossenen Tiegel zwei Stunden lang einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Die auf diese Art erhaltene grünlichgelbe Masse wird nun entweder in irdenen Tiegeln oder in Röhren bei etwas gehindertem Luftzutritte so lange gebrannt, bis sie die gewünschte blaue Farbe angenommen hat. Diese letzte Operation beschreibt Gmelin als die schwierigste, und giebt zu ihrer Ausführung verschiedene Handgriffe an.

Schliesslich bemerkt Gmelin, es möchte zu technischer Bereitung, statt des Alaunerdehydrats, ein möglichst eisenfreier, durch Behandlung mit Salzsäure und Schlämmen gereinigter Thon wohl anwendbar seyn.

Aufser dieser Vorschrift besitzen wir noch zwei andere.

Nach Robiquet ¹⁾ wird ein Gemenge von 2 Th. Porcellanthon, 3 Schwefel und 3 trockenem kohlensauren Natron in einer irdenen Retorte bis zum Aufhören der Entwicklung von Dämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen, die Masse zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und das zurückbleibende Pulver noch einmal bis zum Austreiben des Schwefels erhitzt.

Nach Tiremon ²⁾ werden 1075 krystallisirtes kohlen-

1) *Annalen der Pharmacie*, Bd. 10, S. 91.

2) *Journ. für pract. Chemie*, Bd. 26, S. 14.

saures Natron in seinem Krystallwasser geschmolzen, 5 rother Schwefelarsenik und so viel feuchtes Alaunerdehydrat als 7 geglühter Alaunerde entspricht, 100 gesiebter Thon und 221 Schwefelblumen zugesetzt, die Masse zur Trockne verdampft und in einem Tiegel anfangs gelinde, zuletzt zum Rothglühen erhitzt. Endlich wird das erhaltene Product in bedeckten Schalen bei einer bis zum dunkeln Rothglühen gehenden Hitze unter bisweisligem Umrühren 1 bis 2 Stunden lang geröstet.

Zuletzt theilte noch Elsner ¹⁾ einige Erfahrungen über eine Reihe von ihm angestellter Versuche mit, aus welchen zwar meistens blofs negative Resultate hervorgingen.

Eigene Versuche.

Den Ausgangspunkt bei diesen bildete die Gmelin'sche Vorschrift. Es wurden zuerst verschiedene Proben genau nach dieser Anleitung bereitet. Es zeigte sich bald, dafs zwar auf diesem Wege ziemlich brauchbare Präparate erhalten werden können, dafs aber das Gelingen von mehreren Umständen abhängt, die man nicht ganz in seiner Gewalt hat. Alle erhaltenen Proben standen dem natürlichen Ultramarin, so wie auch den meisten künstlichen Sorten an Schönheit bedeutend nach, und immer zeigten sie, besonders neben ersteres gehalten, einen Stich in's Grünliche. Obgleich zu mehreren dieser Bereitungen chemisch reine Materialien genommen, auch Porcellantiegel statt der gewöhnlichen hessischen angewandt wurden, so wollte es doch nicht gelingen dem Präparate die zur Anwendung in der Malerei so nöthige Reinheit der Farbe zu verschaffen. Aufser diesem schien auch der mittlerweile so sehr gesunkene Preis der künstlichen Ultramarine zu beweisen, dafs die Fabrikanten bereits einfachere Methoden besitzen müssen, und gewifs sich nicht mit der ängstlichen Reinigung der in Anwendung zu bringenden Materialien plagen. In dieser letzten Meinung wurde ich durch die Analyse verschiedener Proben von sehr schönem Ultramarin, sowohl

1) Dingl. polytechn. Journ. Bd. 80, S. 461.

künstlichem als natürlichem, bestärkt, in denen sehr verschiedene Verhältnisse der Bestandtheile, und namentlich immer kleine Mengen von Eisen angetroffen wurden.

Es wäre offenbar zwecklos hier die vielen ganz und halb mißlungenen Versuche aufzuzählen, die ich angestellt habe. Nur zwei dabei gemachte Beobachtungen muß ich erwähnen, welche nachher besonders wichtig geworden sind.

Als ich nämlich einst eine Probe nach Gmelin bereiteten Ultramarins von ziemlich blasser Farbe auf einer Porcellanscherbe erhitzte und ein Stückchen Schwefel darauf warf, bemerkte ich, daß das Pulver an den dem brennenden Schwefel zunächst liegenden Stellen eine viel dunklere Farbe annahm. Um zu erfahren, ob diese Wirkung von einer directen Verbindung mit Schwefel oder von der durch das Brennen des Schwefels entstehenden schweflichten Säure herrühre, glühte ich eine Probe des nämlichen Ultramarins, dem etwas Schwefel beigemischt worden war, in einem gut verschlossenen Tiegel. Es entstand jedoch keine Veränderung der Farbe. Eine andere Probe in einer Glasröhre geglüht, während ein Strom schwefligsaures Gas durchgeleitet wurde, färbte sich eben so wenig. Es schien also gemeinschaftliche Einwirkung von Schwefel und Sauerstoff nöthig zu seyn.

In der Absicht zu erfahren, ob nicht ein schwach gefärbtes Product durch nochmaliges Glühen mit Schwefel verbessert werden könnte, machte ich ein Gemenge aus gleichen Theilen eines solchen trocknen kohlensauren Natrons und Schwefels, und glühte es in einem bedeckten Tiegel. Nach dem Erkalten wurde es ausgewaschen, und stellte nun ein grünlichblaues Pulver dar, welches durch Brennen mit Schwefel nach oben beschriebener Art eine viel dunklere Farbe annahm.

Diese letztere Beobachtung führte zugleich auf die Vermuthung, daß die Behandlung der Materialien in feuchtem Zustande ganz überflüssig seyn möchte, welches sich auch in Verfolge der Arbeit bestätigte.

Ehe ich nun das Verfahren zur Bereitung des Ultrama-

rins, wie es sich nach unendlich vielen Versuchen zuletzt gestaltete, beschreibe, will ich die Auswahl der hiezu in Anwendung zu bringenden Materialien des Näheren angeben.

1) *Kieselerde*. Als solche wende ich einen natürlich vorkommenden, ziemlich reinen Kiessand an. Derselbe findet sich in der Nähe von Lengnau, im Canton Bern, und wird zu technischem Behufe seit langer Zeit bergmännisch gewonnen. Er ist bei uns unter der Benennung *Hupererde* bekannt, und dient als ein vortreffliches feuerfestes Material zur Verfertigung von Glashäfen, Backsteinen, Tiegeln und anderen Gegenständen, die einen sehr hohen Hitzgrad zu ertragen haben ¹⁾. Zu unserer Anwendung lasse ich dieses Fossil auf einem Präparirsteine aufs Feinste reiben und zuletzt noch mit Wasser schlämmen.

2) *Thonerde*. Statt dieser nehme ich gewöhnlichen Kali-alaun. Obgleich ein kleiner Eisengehalt nicht sehr wichtig zu seyn scheint, so ist es doch zu empfehlen, den Alaun durch einmaliges Umkrystallisiren zu reinigen. Zur Anwendung wird er hierauf so weit gebrannt, daß er ungefähr das *Alumen ustum* der Pharmaceuten darstellt. Im Kleinen kann dieses in einer silbernen Schaafe vorgenommen werden, zu fabrikmäßigem Betriebe würde es am besten auf einem eigens dazu gebauten Heerde geschehen. Diese Operation ist jedenfalls die mühsamste der ganzen Bereitung. Der gebrannte Alaun wird gepulvert, und durch Abwägen einer Probe desselben und Glühen im Platintiegel die Procente bestimmt, die er bei mäßiger Rothglühhitze noch verliert, damit bei der nachherigen Gewichtsbestimmung er als in diesem letzteren Zustande genommen berechnet werden könne. Diese Bestimmung ist zwar keineswegs vollkom-

1) Eine Analyse dieses Minerals gab in 100 Theilen:

Kieselerde	94,25
Thonerde	3,03
Kalk	1,61
Eisenoxyd	0,94
Verlust	0,17
	<hr/> 100,00.

men genau, denn bei verschiedenen Graden der Glühhitze giebt der Alaun nebst dem Wasser ungleiche Quantitäten von Säure ab, doch ist das auf diese Art bestimmte Verhältniß hinlänglich genau ¹⁾). Man verwahrt ihn nach dem Brennen vor feuchter Luft geschützt.

3) *Schwefel*. Bei den Schmelzungen der anzugebenden Mischungen dienen gewöhnliche Schwefelblumen. Zu dem am Ende vorzunehmenden Brennen mit Schwefel ist es zweckmäßsig durch Destillation gereinigten anzuwenden.

4) *Kohle*. Gewöhnliches ziemlich feines Holzkohlenpulver.

5) *Kohlensaures Natron*. Käufliches, wenn man will durch Umkrystallisiren gereinigtes Salz läßt man an einem warmen Orte zu Pulver zerfallen, und erhitzt dieses zuletzt noch in einer Schaale, bis es wasserfrei ist.

Die Bereitung des Ultramarins geschieht nun auf folgende Art;

Man mengt 70 Kieselerde (Huper),
240 gebrannten Alaun (wasserfrei berechnet),
48 Kohlenpulver,
144 Schwefelblumen,
240 wasserfreies kohlensaures Natron.

Damit die Mengung so genau als möglich geschehe, werden die zuerst auf gewöhnliche Art in einer Reibschale gemengten Materialien in einem Pulverisirapparate tüchtig durchgearbeitet. Ich bediene mich hiezu einer Flasche von starkem Kupferblech, inwendig verzinnt, mit etwas weiter Oeffnung, von ungefähr 2 Liter Inhalt, gebe 1 bis 2 Loth des Gemenges hinein und zugleich 1 bis 1½ Pfund des größten Eisenschrotes. Nach Verschließen der Flasche wird nun dieselbe während 5 bis 10 Minuten anhaltend und kräftig geschüttelt, hierauf auf ein weites Drahtsieb entleert, auf welchem die Eisenkugeln zurückbleiben.

Von der sorgfältigen Ausführung dieser Mengung hängt

- 1) Seitherige Versuche zeigten übrigens, daß auch lufttrockner gepulverter Alaun angewandt, und daher dieses immerhin lästige Brennen umgangen werden kann.

das Gelingen der Bereitung wesentlich ab. Das Pulver muß ganz unfühlbar fein seyn, und eine gewöhnliche Lupe darf keine Verschiedenheit in der Färbung der Theilchen zu erkennen geben.

Nun füllt man in einen hessischen Tiegel so viel des Gemenges als derselbe zu fassen vermag, bedeckt denselben mit einem Ziegel und lutirt den Deckel auf gewöhnliche Art. So wird nun der Tiegel dem Feuer übergeben, welches sogleich zum mäfsigen Rothglühen gebracht und etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden möglichst gleichmäfsig erhalten wird. Auf den Grad der Hitze hat man sehr zu achten; durch einige Uebung wird man ihn bald treffen lernen. Jedenfalls hüte man sich, dieselbe zu stark zu geben. Ist die Operation gelungen, so stellt nach dem Erkalten der Inhalt des Tiegels eine locker zusammengesinterte, theils grünlich, theils röthlichgelbe schwefelleberartige Masse dar, von ungefähr $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens. Erscheint sie dagegen fest und geschmolzen, mehr bräunlich und auf ein kleineres Volumen reducirt, so war die Hitze zu stark.

Der lockere Klumpen löst sich leicht vom Tiegel ab, und wird nun in einer Schale mit Wasser übergossen. Die Masse weicht sich leicht auf, es entsteht eine Auflösung von Schwefelnatrium, und ein dunkel grünlichblaues Pulver scheidet sich ab. Dieses wird öfter mit frischem Wasser, wenn man will kochend, ausgewaschen, so lange, bis die Auswaschflüssigkeit keinen merklichen Schwefellebergeschmack mehr zeigt, dann getrocknet.

In diesem Zustande stellt das Präparat ein hell aschgraues leichtes Pulver dar. Man überzeugt sich, ob eine kleine Probe desselben, auf einer Porcellanscherbe erhitzt, durch darauf geworfenen Schwefel, bei dem Abbrennen desselben, eine bläuliche Färbung annimmt. Diese wird immer noch sehr schwach seyn, etwa wie gebläute Wäsche.

Das erhaltene Product wird nun mit seinem gleichen Gewichte Schwefel und seinem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewichte wasserfreien kohlsauren Natrons auf die oben beschriebene Art innig gemengt, und eben so wie das erste Mal gebrannt.

Das Pulver sintert wieder etwas zusammen, doch vermindert sich sein Volumen weniger als bei der ersten Glühung. Nach dem Erkalten wird die Masse eben so wie das erste Mal mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Eine Probe des nunmehrigen Präparats auf der Scherbe mit Schwefel gebrannt, wird nun schon eine bedeutend intensivere blaue Färbung annehmen.

Die Menge des erhaltenen Products wird ungefähr so viel wie nach dem ersten Glühen betragen. Man mengt es wieder mit 1 Th. Schwefelblumen und $1\frac{1}{2}$ kohlen-sauren Natron und glüht es zum dritten Male genau so wie bisher. Nach dem Erkalten wird die Masse wieder mit Wasser behandelt, allein diesmal vollständiger ausgewaschen als nach den ersten beiden Glühungen. Es ist gut dieselbe eine Zeit lang mit Wasser zu kochen, dann auf einem Filter oder auf einer Leinwand durch fließendes Wasser so lange kalt auswaschen zu lassen, bis das Auswaschwasser durch essigsaureres Bleioxyd nicht mehr gebräunt wird. Von diesem Umstande hängt zum Theil die nachherige Farbe des Products ab.

Wenn nun eine kleine Probe des getrockneten Pulvers durch Brennen mit Schwefel eine schöne blaue Farbe annimmt, so kann zu der letzten Operation geschritten werden; im entgegengesetzten Falle wiederholt man noch einmal das Glühen mit Schwefel und Soda. Es hängt dieses gänzlich von dem bei den drei Glühungen angewandten Feuergrade ab. Gewöhnlich ist man nach der dritten Glühung am Ziele. Sollte das Feuer zu schwach gewesen seyn, so kann eine vierte Glühung erfordert werden.

Man schlägt jetzt das gut getrocknete bläulichgrüne Pulver durch ein feines Florsieb, wodurch zuweilen kleine bräunlich gefärbte harte Körnchen ausgesondert werden. Diese rühren theils von dem Tiegel, theils von der vielleicht stellenweise durch zu große Hitze geschmolzenen und durch das Wasser nicht gehörig aufgeweichten Masse selbst her, und müssen sorgfältig beseitigt werden.

End-

Endlich schreitet man zu der letzten Operation, zu dem Brennen mit Schwefel.

Zu diesem Ende wird auf einer gußeisernen Platte (im Kleinen auf einem Platinblech) eine etwa 1 Linie dicke Lage gepülverten, am besten durch Destillation gereinigten Schwefels ausgebreitet, auf diesen ungefähr eben so viel oder etwas mehr des gut getrockneten Präparats gleichmäfsig aufgestreut, welches am besten mittelst eines Streulöffels oder eines kleinen Siebes geschieht, und nun die Platte durch ein Kohlenfeuer so weit erhitzt, bis der Schwefel sich entzündet. Man sorgt jetzt dafür, dafs der Schwefel bei der möglichst niedrigen Temperatur vollständig verbrenne, so dafs das Pulver selbst so wenig als möglich zum Glühen kommt. Dieses wird durch Mäfsigung des Feuers oder gänzliches Wegnehmen desselben erlangt. Im Grofsen dürfte es am besten seyn, das Brennen auf einem mit Thüren versehenen Heerde vorzunehmen, und durch Oeffnen oder Schliesen der letzteren die Verbrennung zu leiten. Diese Operation wird mit dem nämlichen Pulver drei bis vier Mal vorgenommen, nach jedesmaligem Brennen dasselbe von der Platte abgenommen und etwas zerrieben. Hat das Präparat die möglich schönste Farbe erlangt, so ist die ganze Bearbeitung am Ende. Um diesen Punkt genau zu beurtheilen, thut man am besten bei gröfseren Partien durch einige Versuche im Kleinen diesen Punkt aufzusuchen, und sich alsdann bei der Bearbeitung der ganzen Masse nach dieser Probe zu richten ¹⁾).

Bei dieser letzten Operation nimmt das Präparat etwas an Volumen zu, und erlangt eine lockere, gewissermafsen flaumige Beschaffenheit. Eine eigentliche Krystallisation konnte ich mit dem Vergrößerungsglase nicht daran bemerken. Zum technischen Gebrauche ist es nothwendig, dafs es wieder in den fein gepülverten Zustand zurückgeführt werde, welches durch Bearbeitung in dem oben beschriebenen Pulverisirapparate geschieht. Die Menge des

1) Es geht auch an, das Präparat zu jedesmaligem Brennen mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichts Schwefels zu mengen und auf die Platte auszubreiten.

aus der oben angegebenen Quantität der Materialien erhaltenen Präparats wird ungefähr 160 betragen.

Zum Schlusse will ich noch einige Erfahrungen mittheilen, welche geeignet seyn dürften, über die Entstehungsweise des künstlichen Ultramarins, so wie überhaupt über dessen chemische Natur einiges Licht zu verbreiten.

Bei dem ersten Glühen des in Arbeit genommenen Gemenges entsteht bereits eine chemische Verbindung von Schwefel, Natrium, Kieselerde und Thonerde. Dieselbe ist noch wenig, zuweilen fast gar nicht gefärbt. Dafs sich jedoch eine solche wirklich gebildet habe, geht aus dem Umstande hervor, dafs die mit Wasser gut ausgewaschene Masse durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Ausscheidung von Kieselerdehydrat zersetzt wird. Der Zusatz des Kohlenpulvers bei der ersten Glühung ist an sich nicht wesentlich, hat jedoch die vortheilhafte Wirkung, das Zusammenschmelzen der Masse zu verhüten. Bei den folgenden Glühungen ist dieser Zusatz unnöthig.

Bei dem zweiten Glühen der Masse mit Schwefel und kohlensaurem Natron nimmt der Schwefel-, vielleicht auch der Natrongehalt zu. Eine merkliche Gewichtszunahme tritt zwar nicht ein, weil dieselbe ohne Zweifel nur gering ist, und von dem bei der Manipulation unvermeidlichen Verluste aufgewogen wird.

Das nunmehrige Product zeigt nun schon nach dem Auswaschen und Trocknen eine deutliche, obgleich noch schwache grünlichblaue Farbe, welche bei dem Brennen einer Probe mit Schwefel in offenem Feuer in ein reines, obgleich noch blasses Blau übergeht.

Bei dem nun folgenden dritten Glühen mit Schwefel und Soda nimmt der Schwefelgehalt noch mehr zu. Die gewaschene und getrocknete Masse zeigt nun schon eine intensive, stark in's Grünliche spielende blaue Farbe, und ist gänzlich ohne das das Ultramarin so sehr auszeichnende Feuer.

Man könnte glauben, dafs alle drei Operationen in eine vereinigt werden könnten, entweder durch länger andauernde

Glühung oder durch größeren Zusatz der Materialien. Directe Versuche, in beiden Beziehungen angestellt, gaben jedoch kein günstiges Resultat.

Das nun folgende Brennen mit Schwefel ist der in theoretischer Beziehung merkwürdigste Theil der Operation. Das Präparat nimmt erst durch diese Behandlung seine wahre Farbe an. Dabei erleidet es eine Gewichtszunahme von 10 bis 20 Procent. Diese Zunahme ist verschieden, und hängt theils von der Beschaffenheit des Products vor dem Brennen, theils von der Art, wie diese Operation geleitet wird, ab.

Was den ersteren Umstand anbelangt, so dürfte es schwer seyn, das Präparat durch jene drei Glühungen immer auf den nämlichen Zustand zu bringen. Doch kann hier Uebung, besonders bei Bearbeitung größerer Massen, wohl einige Sicherheit gewähren. Ganz besonders muß ich auf das feine Pülvern und genaue Mengen der Masse wiederholt das größte Gewicht legen. Wird dieses versäumt, so erhält man nicht nur ein mit weißlichen Punkten durchmengtes Präparat, sondern es erhält dasselbe niemals eine schöne, wenn auch zuweilen ziemlich dunkle Farbe. Bei dem Brennen mit Schwefel nimmt, wie schon oben bemerkt wurde, das Product an Gewicht zu. Diese Zunahme ist ungleich, und kann bei öfter, 10 bis 15 Mal wiederholtem Brennen der Probe bis auf 20 Procent ansteigen. Nach 3- bis 4maligem Brennen ist gewöhnlich die Farbe auf den höchsten Punkt von Intensität gelangt, und dann beträgt die Zunahme 5 bis 10 Procent ¹⁾.

Um diese Gewichtszunahme mit dem Schwefelgehalt zu vergleichen, wurde dieser sowohl in der noch ungebrannten Masse, als in Proben von verschiedenem Grade des Brennens bestimmt und mit der Gewichtszunahme verglichen.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts geschah durch Behandlung einer gewogenen Probe mit stark rauchender Sal-

1) Schon Clément und Desormes führen an, daß das ächte Ultramarin beim Glühen in Sauerstoffgas um 1 Proc. an Gewicht zunehme. *Annales de chimie*, LVII, p. 320.

petersäure, erst bei gewöhnlicher, dann etwas erhöhter Temperatur in einer geräumigen Flasche, bis die Zersetzung vollständig erfolgt war. Die hierauf mit Wasser verdünnte Masse zeigte nie ausgeschiedenen Schwefel. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun nach vollständigem Auswaschen der Kieselerde mit Chlorbaryum gefällt, und aus dem mit siedendem Wasser gewaschenen und geglühten schwefelsauren Baryt der Schwefel berechnet.

100 des noch nicht mit Schwefel gebrannten Präparats gaben, auf diese Art behandelt: 5,195 Schwefel.

100 des nämlichen Präparats wurden nun mit Schwefel vier bis fünf Mal gebrannt, bis die Farbe die höchste Intensität zeigte. Die Gewichtszunahme betrug 10,16. Mit Salpetersäure wie oben behandelt, wurde erhalten 12,811 Schwefel. Es bestand mithin jene Gewichtszunahme

in 7,618 Schwefel und

2,542 Sauerstoff ¹⁾

10,160.

Um nun bei diesem Anlasse die Zusammensetzung der Verbindung überhaupt kennen zu lernen, wurden die übrigen Bestandtheile auf folgende Weise bestimmt. 1,010 des noch ungebrannten scharf getrockneten Präparats wurden in einer Achatschale mit Salzsäure zu einem Brei angerührt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte. Nach einiger Zeit schied sich die Kieselerde gallertartig aus. Die Masse wurde nun mit noch mehr Wasser zerrührt und eine Zeit lang digerirt, dann die Kieselerde auf dem Filter gesammelt und mit warmem Wasser ausgewaschen. Sie wog nach dem Glühen 0,346.

Die salzsaure Auflösung wurde mit Ammoniak übersättigt, und der Niederschlag (Thonerde und Eisenoxyd) voll-

1) Wiederholte Versuche mit anderen Proben gaben zwar etwas verschiedene Zahlen, weil die Gewichtszunahme nicht immer gleich ist. In jedem Falle war aber die Zunahme an Schwefelgehalt geringer als die ganze Gewichtsvermehrung. Die Frage, wie viel des gefundenen Schwefels als Schwefelsäure in der Verbindung enthalten sey, kommt, wie natürlich, hier nicht in Betracht.

ständig ausgewaschen und gegläht. Er wog 0,313. Mit Salzsäure digerirt löste er sich auf unter Zurücklassen von 0,007 Kieselerde. Diese Auflösung in warme Kalilauge eingetragen, gab einen Niederschlag von Eisenoxyd, welcher 0,025 wog, also Thonerde = 0,281.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak vermischt und 12 Stunden bei gelinder Wärme digerirt. Der entstandene Kalkniederschlag wog nach dem Brennen und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak 0,047.

Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, zuletzt in der Platinschaale und aus dem zurückgebliebenen Salze die Ammoniaksalze durch Erhitzen entfernt, hierauf mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure vermischt, in einer kleinen Platinschaale zur Trockne verdampft und anhaltend gegläht, zuletzt unter öfterem Zusetzen von kohlensaurem Ammoniak. Das zurückbleibende schwefelsaure Natron wog 0,586, und liefs beim Auflösen in Wasser 0,009 Kieselerde zurück; mithin schwefelsaures Natron $0,577 = 0,18815$ Natrium. Die Auflösung des schwefelsauren Natrons gab beim Abdampfen deutliche Glaubersalzkrystalle, und reagierte mit Platinsolution nicht auf Kali.

Diese Analyse giebt nun, auf 100 berechnet, folgende Zusammensetzung des noch nicht mit Schwefel gebrannten Ultramarins:

Kieselerde	35,841
Thonerde	27,821
Kalk	2,619
Eisenoxyd	2,475
Natrium	18,629
Schwefel	5,193
Sauerstoff (als Verlust)	7,422.

Da aber 100 Th. beim Brennen mit Schwefel zu 110,16 werden, worin 12,811 Schwefel enthalten sind, die übrigen Bestandtheile dagegen keine Veränderung erleiden, so muß das mit Schwefel gebrannte Ultramarin bestehen aus:

Kieselerde	32,544
Thonerde	25,255
Kalk	2,377
Eisenoxyd	2,246
Natrium	16,910
Schwefel	11,629
Sauerstoff (als Verlust)	9,039.

Vertheilt man nun den Sauerstoff auf den Schwefel und das Natrium unter der Voraussetzung, dafs er damit schwefelsaures Natron bilde, so hat man statt der drei zuletzt aufgeführten Bestandtheile:

Schwefelsaures Natron	20,157	
Natrium	10,337	} = 17,421 Schwefelnatrium.
Schwefel	7,084	

Hieraus ergibt sich zugleich, dafs das Schwefelnatrium als einfaches anzusehen ist, indem die Theorie auf 10,337 Natrium 7,149 Schwefel fordert.

Es ist übrigens klar, dafs diese Aufstellung, wie alle ähnlichen Darstellungen complicirter Verbindungen, keine absolute, sondern blofs eine theoretische Gültigkeit haben kann, und es dahingestellt bleiben mufs, den Schwefel dem Natrium, dem Kalk oder dem Eisen beizufügen, in welchem Falle alsdann ein Antheil Natrium mehr als Natron in Rechnung zu bringen wäre. Ueber solche Zweifel kann keine Erfahrung entscheiden.

Fährt man, nachdem das Ultramarin bei dem Brennen mit Schwefel seine höchste Intensität erreicht hat, mit dieser Behandlung fort, so gelangt man nach einiger Zeit auf einen Punkt, da keine Gewichtszunahme mehr eintritt. Erhitzt man nun weiter, ohne Schwefel zuzusetzen, so nimmt das Gewicht wieder ab. Dabei verändert sich jetzt die Farbe und geht in ein blässeres Blau über, gewissen Sorten von natürlichem Ultramarin ähnlich, oft mit einem schwachen Stich in's Lilafarbene. Mit dieser Veränderung ist zugleich eine mechanische verbunden; das Pulver verliert seine lockere flaumige Beschaffenheit, und wird dichter und

körniger. Es gelang mir nicht immer diese Veränderung zu erhalten. Bei manchen Proben (auch käuflichen) trat sie bald ein, bei anderen nur sehr unvollkommen, selbst nach stundenlangem Erhitzen. Ein auf diese Art verändertes Ultramarin giebt, mit Salzsäure behandelt, keinen Schwefelwasserstoff aus, enthält also kein unoxydirtes Schwefelmetall. Man sollte denken, daß es bei dieser Veränderung durch Oxydation an Gewicht zunehmen müsse. Die Abnahme möchte sich vielleicht daraus erklären lassen, daß, während ein Antheil Schwefel das Schwefelnatrium verbrennt, das entstehende Natron an die Kieselerde oder überhaupt an die übrigen Bestandtheile trete. Da nun der fortgehende Schwefel mehr beträgt, als der ihn ersetzende Sauerstoff, so muß Gewichtsabnahme erfolgen.

Dieses blässere Ultramarin möchte wohl ebenfalls eine Anwendung finden, vielleicht mit dem anderen in dem natürlichen und manchen künstlichen Sorten enthalten seyn.

Noch waren drei Punkte zu untersuchen übrig.

1) In wiefern ist nämlich ein Gehalt von Kalk, wie er in fast allen käuflichen Ultramarinsorten gefunden wird, wesentlich.

2) Ist die Gegenwart von Eisen zur Hervorbringung der Farbe nothwendig, oder vielleicht dieselbe im Gegentheil schädlich?

3) Ist die Gegenwart von Natron erforderlich, oder kann dieses durch Kali ersetzt werden?

Daß der Kalkgehalt nicht wichtig sey, geht wohl schon aus dem Umstande hervor, daß in der oben angegebenen Mischung nur eine sehr geringe, zufällig in den Materialien enthaltene Quantität zugegen ist. Es wurde gleichwohl versucht, auch diesen Umstand direct auszumitteln. Ich setzte zu diesem Ende bei mehreren Zubereitungen bis 8 Proc. Kalk zu. Allein die erhaltenen Producte waren von den ohne diesen Zusatz bereiteten nicht verschieden.

Daß der Eisengehalt keine sehr wichtige, wenigstens keine förderliche Rolle spiele, ergab sich aus dem Umstande, daß eine Mischung nach obiger Vorschrift mit voll-

kommen eisenfreien Materialien ¹⁾ und Vermeidung der Eisenkugeln beim Pülvern bereitet, ein dem aus den gewöhnlichen dargestellten ganz gleiches Präparat gab. Uebrigens zeigte sowohl sehr schönes künstliches Ultramarin von Guimet, als auch ächtes aus Rom bezogenes bei genauer Prüfung einen deutlichen Eisengehalt.

Ob eine etwas größere Menge von Eisen der Farbe schädlich sey, schien mir nicht sehr wichtig zu untersuchen, läßt sich aber wohl *a priori* als wahrscheinlich annehmen.

Endlich schien mir noch die Frage der Untersuchung werth, ob die blaue Farbe im Wesentlichen einer Natronverbindung zuzuschreiben sey, oder ob vielleicht auch durch Anwendung von Kali eine solche hervorgebracht werden könne.

Zu diesem Ende wurde eine Bereitung nach oben gegebener Vorschrift in allen Theilen durchgeführt, unter Anwendung von kohlensaurem Kali (durch Verbrennen von Weinstein bereitet), statt des kohlen sauren Natrons. Nach dreimaligem Glühen der Mischung wurde jedoch eine beinahe weiße Masse erhalten, die, mit Schwefel gebrannt, nicht die geringste blaue Färbung annahm, obgleich sie, mit Salzsäure übergossen, reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickelte.

Es geht hieraus in Bestätigung von Gmelin's ²⁾ Angabe hervor, daß sich mittelst Kali (ohne Natron) kein Ultramarin hervorbringen lasse, daß aber dennoch dadurch eine ähnliche Verbindung, obgleich von weißer Farbe, entstehe. Zugleich scheint diese Erfahrung ein neuer Beweis zu seyn, daß die blaue Farbe nicht von einem Eisengehalte herrühre.

1) Die Kieselerde wurde zu diesem Versuche durch Glühen von Huper mit kohlen saurem Kalinatron, Uebersättigen mit Salzsäure u. s. w. bereitet, dann zum Ueberfluß noch einmal mit Kalinatron geglüht und mit Salzsäure abgeschieden. Das Eisen in der zugesetzten Holzkohle wird wohl kaum in Anschlag zu bringen seyn.

2) A. u. O. S. 200 Anm.

Nachschrift.

Bereits war vorstehender Aufsatz niedergeschrieben, als mir eine Abhandlung von C. P. Prückner ¹⁾ über künstliche Bereitung von Ultramarin in die Hände fiel.

Der als Techniker rühmlichst bekannte Verfasser theilt darin eine sehr klare, und wie es scheint aus in grossem Maafsstabe angestellten Versuchen hervorgegangene Darstellungsmethode mit, die sich der Gmelin'schen nähert. Zeit und Umstände erlauben mir nicht für den Augenblick dieselbe zu prüfen, um eine Vergleichung mit der meinigen anzustellen. Auf jeden Fall geht daraus hervor, dafs man auf verschiedenen Wegen zum Ziele gelangen kann.

In einem Punkte weicht die Ansicht Prückner's von der oben ausgesprochenen wesentlich ab, nämlich in Bezug auf die Erfordernifs der Mischung Eisen zuzusetzen, welches er für wesentlich zu halten scheint. Sein Verfahren ist in Kurzem folgendes:

Man bereitet durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit Kohlenpulver entweder in einem Tiegel oder in einer Art von Muffel Schwefelnatrium. Dieses wird mit Wasser ausgezogen, bis zur Sättigung Schwefel eingetragen, die durch Abdampfen concentrirte Lösung mit $\frac{1}{4}$ Proc. der Schwefelnatriumlauge (bei 1,2 spec. Gewicht abgewogen), Eisenvitriol und 25 Proc. möglichst reinem, gut präparirten Thon vermischt, zur Trockne verdampft, und die gepulverte Masse in einem Muffelofen ungefähr eine Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten wird sie mit Wasser ausgelaugt, getrocknet, zerrieben und noch einmal dem Glühen in der Muffel unterworfen, wodurch sie die gewünschte Farbe erhält; zuletzt wird das Präparat auf einer Reibmühle fein gemacht.

1) Journ. für pract. Chem. Bd. 33, S. 257.

VIII. Ueber die Cohäsion der Flüssigkeiten und deren Adhärenz an starren Körpern;

von F. Donny,

Préparateur de chimie an der Universität zu Gent.

[Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Denkschriften der Brüsseler Academie; *Mémoires couronnés et des savants étrangers*, T. XVII.]

Bei Anfertigung der von mir erfundenen Luftpumpe, welche auf der Gewerbe-Ausstellung von 1841 zu sehen war, wollte ich die ungemein schwachen Spannungen anschaulich machen, welche die Luft des Recipienten noch behält, wenn die Verdünnung so weit getrieben ist, daß das gewöhnliche Quecksilbermanometer ein vollkommenes Vacuum anzeigt. Ich glaubte meinen Zweck zu erreichen, wenn ich mich eines Schwefelsäure-Manometers bediente, wie man es schon bei anderen vervollkommenen Luftpumpen angewandt hat. Hr. Braga, Optikus zu Gent, verfertigte mir eins, welches meinen Absichten sehr zu genügen schien.

Anfangs erhielt ich nur sehr unvollkommene Resultate, weil sich in dem verschlossenen Schenkel des Instruments Luftblasen entwickelten, die, daselbst einen Druck ausübend, natürlich jede manometrische Anzeige verfälschen mußten. Um diese Fehlerquelle zu entfernen, mußte der Säure aller etwaige Luftgehalt entzogen werden. Es gelang sie davon zu befreien; allein von nun an gab das Schwefelsäure-Manometer keine Anzeige mehr, selbst nicht in dem ziemlich vollkommenen Vacuum, welches ich mittelst meiner Maschine darstellte. Mit anderen Worten: die Flüssigkeit erfüllte den verschlossenen Schenkel eben so vollständig, wie wenn kein Vacuum hergestellt worden; auch dann noch, wenn die Maschine stark erschüttelt wurde ¹⁾.

1) Es verdient wohl in Erinnerung gebracht zu werden, daß diese Erscheinung in der Hauptsache nicht neu ist, vielmehr schon von Huyghens beobachtet ward, und nicht allein bei Barometern, wie man wohl angegeben findet, sondern auch, und zwar früher, bereits i. J. 1661, bei

Fig. 11 Taf. II stellt das Manometer in diesem Zustand dar, aber innerhalb eines Mediums, dessen Spannung noch einer Säule von 5 Millimet. Quecksilber oder 37 Millimet. Schwefelsäure das Gleichgewicht hielt. Das Gewicht der flüssigen Säule *AP* im verschlossenen Schenkel fand sich aufgewogen durch das der Säule *BP* im offenen Schenkel. Die Säule *AN*, von 37 Millim. Höhe, ward gehalten durch die Spannung des umgebenden Mittels. Allein, welche Ursache konnte die Säule *NH* von etwa 133 Millim. Höhe über ihrem Normalniveau *NN* ¹⁾ schwebend erhalten?

Ich sah keinen anderen Weg zur Erklärung des Phänomens, als es der Adhärenz der Schwefelsäure zur Röhre und der gegenseitigen Cohäsion ihrer Theilchen zuzuschreiben. Allein ich nahm einigen Anstofs an dieser Erklärung wegen ihres Widerspruchs mit den hergebrachten Ideen, nach welchen die erwähnte Anziehung bei weitem nicht so hervorstechende Wirkungen erzeugen kann.

Um meine Ansicht festzustellen, bedurfte es einer näheren Untersuchung des Gegenstandes. Einige Versuche, die ich machte, gaben mir die Ueberzeugung, dafs wir über diesen Theil der Physik bisher nur wenig richtige Ideen gehabt, und dafs die Kräfte der Cohäsion und Adhärenz weit beträchtlicher sind, als Mehre es geglaubt haben.

Man ist ziemlich allgemein der Ansicht, dafs die Cohäsion der Flüssigkeiten nur eine fast bedeutungslose Kraft sey; und dieß rührt daher, dafs man glaubt, sie durch die schwache Kraft messen zu können, die man anwenden mufs, um eine Scheibe von der Oberfläche einer sie vollständig benässenden Flüssigkeit abzureißen.

Soll aber diese Ansicht als richtig angenommen werden, müßte das Abreißen der durch das Steigen der Scheibe gehobenen Flüssigkeitssäule in allen Punkten ihres Querschnitts gleichzeitig geschehen, d. h. auf ähnliche Weise

Röhren voll Wasser oder Weingeist, die unter die Luftpumpe gebracht worden waren. (S. Chr. Hugenii, *Opera varia*, p. 769.) P.

1) Für die Folge werde ich immer mit *NN* bezeichnen, was ich *Normalniveau* nenne.

wie das Abreißen eines starren Körpers; aber dieß ist keineswegs der Fall. Davon habe ich mich vergewissert durch sorgfältige Beobachtungen, die mir eine Verfolgung des Phänomens in seinen verschiedenen Phasen erlaubten.

Das zu diesen Beobachtungen angewandte Instrument bestand aus einer Scheibe von Spiegelglas, getragen von drei Stellschrauben, mittelst welcher ich sie vollkommen horizontal stellen konnte. Unter der Scheibe befand sich ein Gefäß mit Wasser, ebenfalls getragen von einer Schraube, mittelst der man es langsam heben und senken konnte. Bei diesem Versuch war es also die Flüssigkeit, die sich senkte, und die Schraube, welche unbewegt blieb, während bei dem gewöhnlich angewandten Verfahren das Umgekehrte geschieht; allein es ist klar, daß es, wenn es sich nur um die Abänderungen der flüssigen Säule handelt, gleichgültig ist, ob sich die Flüssigkeit von der Scheibe, oder die Scheibe von der Flüssigkeit entfernt.

Mittelst des eben beschriebenen Verfahrens war es mir leicht den Versuch jeden Augenblick anzuhalten, um den Gang desselben mit Muße zu betrachten. Solchergestalt habe ich Folgendes beobachtet:

Zunächst zieht sich die an der Scheibe hängende Säule zusammen, in dem Maasse wie ihre Höhe zunimmt; so lange aber diese Höhe eine gewisse Gränze nicht erreicht, nimmt der obere Theil der Säule die Gesamtheit der Unterseite der Scheibe ein (Fig. 12 Taf. II).

Im Moment, wo man die eben erwähnte Gränze überschreitet, beginnt die flüssige Säule sich in ihrer Gesamtheit zusammenzuziehen, so daß der obere Theil nur noch ein Stück von der Fläche der Scheibe einnimmt (Fig. 13 Taf. II). Dieses Stück verringert sich, zugleich mit dem Rest der Säule, immer mehr, nach Maafsgabe wie diese an Höhe wächst. Operirt man sehr langsam, so kann man dieses Stück auf eine sehr kleine Gröfse reduciren (Fig. 14 Taf. II).

Endlich tritt ein Moment ein, wo der dünnste Theil der Säule sich freiwillig zusammenzieht (ohne daß man das

Niveau der Flüssigkeit mehr senkt), bis er, auf einen sehr kleinen Durchmesser reducirt, sich zertheilt, und somit ein Abreißen der Säule herbeiführt, von der ein Theil wieder zur Scheibe aufsteigt, während der andere zum Niveau der Masse herabsinkt.

Hieraus sieht man, dafs die Art des Abreisens einer flüssigen Säule keine Aehnlichkeit hat mit der, nach welcher das Zerreißen eines starren Cylinders geschieht. Die zum Zerreißen einer flüssigen Säule erforderliche Kraft mißt also keineswegs die, welche zwei an einander liegende Querschnitte dieser Säule zusammenhält. Der bekannte Versuch, bei dem man an eine der Schaaalen einer Waage eine Scheibe hängt und diese mit der Oberfläche einer Flüssigkeit in Berührung bringt, während man in die andere Schaaale Gewichte legt, bis die Scheibe abreißt, kann also offenbar nicht zur Bestimmung der Cohäsion von Flüssigkeiten dienen.

Laplace, welcher sich speciell mit dem Scheiben-Versuch beschäftigt hat, scheint ihn nicht unter dem Gesichtspunkt der Cohäsion aufgefaßt zu haben. Er gelangt zur Bestimmung des Gewichts, welches die Scheibe abreißen muß, durch Betrachtungen, die sich allein auf die Thatsachen der Capillarität beziehen, und er beschäftigt sich durchaus nicht mit der Art, wie die Trennung der Flüssigkeit vor sich geht.

In dieser Abhandlung werde ich mich darauf beschränken die hauptsächlichsten der bisher von mir beobachteten Thatsachen raisonnirend aufzuzählen. Ich hatte die Absicht meine Untersuchungen weiter zu treiben, und mich in eine ausgedehntere Arbeit über die Cohäsion und Adhärenz einzulassen; allein ich muß, wenigstens für jetzt, darauf verzichten, weil andere Beschäftigungen mich in Anspruch nehmen. Ich hoffe indess diese Arbeit späterhin vornehmen zu können, und werde in diesem Fall mich beeilen, die Resultate derselben der Academie mitzutheilen. Sollte unterdeß irgend ein Anderer, geleitet durch meine ersten Versuche, dieselbe unternehmen, so würde mir die Genugthuung bleiben, ihm neue Data über diesen interessanten Punkt der Wissenschaft geliefert zu haben.

Ich schreite nun zur Beschreibung meiner Versuche, in der Ordnung, in welcher ich sie angestellt habe.

Erster Versuch.

Cohäsion der Schwefelsäure. — Dieser Versuch wurde mit concentrirter Schwefelsäure angestellt.

Er hat mir gezeigt, daß die Cohäsion der Molecüle dieser Säure und die Adhärenz derselben zum Glase so bedeutende Kräfte sind, daß sie von der Säure eine Säule von 1,25 Meter Höhe tragen können; und alles läßt mich glauben, daß ich noch lange nicht die letzte Gränze der Molecular-Attraction dieser Flüssigkeit erreicht habe.

Das Instrument, welches ich für diesen ersten Versuch verfertigt habe, ist nichts anderes als ein großes U-förmiges Manometer, an dem jeder Schenkel 1^m,30 Länge hat. Der verschlossene Schenkel hält ein Centimeter im Durchmesser, der offene ein halbes. Die Röhre war so gebogen, daß man sie ganz in einen Glascylinder stecken konnte, der solche Einrichtung hatte, daß man ihn nach Art eines Recipienten an eine Luftpumpe ansetzen konnte. Der verschlossene Schenkel war ganz gefüllt mit Schwefelsäure, die ich nach einem weiterhin angezeigten Verfahren von Luft befreite. In dem offenen Schenkel hatte diese Säure nur eine Höhe von 45 Millimet., so daß der Höhenunterschied beider Säulen 1^m,255 betrug.

In diesem Zustand wurde das Instrument mit dem Cylinder an meine Luftpumpe gebracht, mittelst welcher ich nun ein ziemlich vollständiges Vacuum herstellte. Auf diese Weise überstieg der Druck der verdünnten Luft auf die Säure im offenen Schenkel sicher nicht den einer Säuresäule von fünf Millimeter; desungeachtet riß die Flüssigkeit nicht ab, sondern erfüllte fortwährend den ganzen Raum des verschlossenen Schenkels, selbst dann als man der Luftpumpe ziemlich starke Stöße ertheilte.

Es ist mir nicht unbekannt, daß analoge Thatfachen schon beobachtet worden sind. Den Barometerfabrikanten ist es wohl bekannt, daß wenn sie ein Barometer ausge-

kocht haben, und dasselbe langsam, ohne Erschütterung umkehren, zuweilen das Quecksilber ganz haften bleibt, und nicht eher auf sein dem Luftdruck entsprechendes Niveau herabsinkt, als bis man das Barometer erschüttert; aber Niemand hat noch gesucht zu der Ursache des Phänomens zurückzugehen und die Folgerungen daraus abzuleiten. Nur in der Arbeit von Laplace über die Capillar-Action finde ich eine Stelle, woraus hervorzugehen scheint, daß der Verfasser wenigstens eine Beziehung zwischen diesem Hängenbleiben und der Cohäsion des Quecksilbers geahnet hat. Diese Stelle ist folgende:

„Von diesem Principe ausgehend bestimme ich die Wirkung, die eine flüssige Masse, begränzt von einem Stück einer concaven oder convexen Kugelfläche, von dieser Fläche aus gegen den Mittelpunkt hin auf eine innere, in einem unendlich dünnen Kanal enthaltene Flüssigkeitssäule ausübt . . . ihr analytischer Ausdruck besteht aus zwei Gliedern: das erstere, weit größer als das zweite, drückt die Wirkung der durch eine ebene Fläche begränzten Masse aus; und ich glaube, daß von diesem Gliede abhängen *das Haften des Quecksilbers in einem Barometerrohr von zwei oder drei Mal größerer Höhe als der dem Luftdruck entsprechenden*, das Brechungsvermögen der durchsichtigen Kugel, die Cohäsion und im Allgemeinen die chemischen Affinitäten . . .“

Nehmen wir unseren Versuch wieder vor. Wenn die Säure des Manometers noch eine wahrnehmbare Menge Luft enthält, ist der Vorgang ein ganz anderer. Das Daseyn der Luft äußert sich auf die sogleich zu erläuternde Weise, und nach einer mehr oder weniger kurzen Zeit, je nachdem ihre Menge mehr oder weniger beträchtlich ist.

Enthält die Säure viel Gas, so bildet sich in derselben, sobald man die Luft im Recipienten zu verdünnen anfängt, eine große Anzahl kleiner Blasen, die in dem verschlossenen Schenkel des Instruments bis nach oben steigt; und die Flüssigkeitssäule beginnt zu sinken, ehe die Verdünnung

so weit getrieben ist, daß die Spannung der Luft im Recipienten nicht mehr das Gewicht dieser Säule aufwiegen kann.

Enthält die Säure eine geringere Menge Luft, so macht dieselbe sich erst später sichtbar. Sie äußert sich durch das Erscheinen einer Blase, welche das Abreißen der flüssigen Säule veranlaßt, ein Abreißen, welches ich sogleich erklären werde. Alle unter dem Punkt des Abreisens befindliche Säure fällt darauf mit großer Schnelligkeit; darauf sinkt die über diesem Punkt vorhandene Flüssigkeit, aber weniger rasch. Bei diesen Herabsinken behält sie nicht die Form einer Säule, sondern fließt längs der Wandung des Rohrs herab, dabei mit den nächsten Theilchen am Risfpunkt anfangend, so daß der oben im Instrument befindliche Theil der Flüssigkeit der letzte im Herabsinken ist.

Will man das Manometer befreien von der Luft, die das oben beschriebene Phänomen erzeugt hat, so muß man die Luft, welche sich im Moment des Herabsinkens der Flüssigkeit oben in der geschlossenen Röhre vereinigt hat, austreiben. Um dahin zu gelangen, setzt man den Recipienten wiederum in Gemeinschaft mit der äußeren Luft, deren Druck die flüssige Säule sogleich in dem geschlossenen Schenkel bis oben treibt, wo die Luft, die Ursache des Abreisens, sich in Gestalt einer kleinen Blase zeigt. Man nimmt hierauf das Manometer in die Hand, und bringt durch vorsichtiges Umkehren desselben diese Blase heraus. Nun wiederholt man die Operation so oft als es nöthig ist, um die Säure hinlänglich von Luft zu reinigen.

In dem Maasse als die Reinigung vorschreitet, läßt das Erscheinen der Blasen immer länger auf sich warten, und endlich hört es ganz auf. Von da an bleibt die Säule bis in's Unbestimmte haften.

Diese Operation erfordert eine acht- bis zehntägige Sorgfalt und eine gute Luftpumpe, die ein sehr starkes Vacuum sowohl hervorbringen, als auch ganze Tage lang unterhalten kann. Meine Pumpe, die S. 562 erwähnte, erfüllt diese Bedingungen vollkommen.

Wie

Wie das Daseyn einer Luftblase das Abreißen der flüssigen Säule bedingen könne, läßt sich folgendermaßen erklären:

Sey T (Fig. 16 Taf. II) ein Stück der in das Vacuum gebrachten Monometerröhre, vergrößert dargestellt. — A die darin enthaltene Schwefelsäure. — NN das Normalniveau (S. 563). — B eine Luftblase, in einigem Abstände über diesem Normalniveau befindlich. — $A'A'$ die unter dieser Blase vorhandene Flüssigkeitssäule.

Die Säule $A'A'$ ist oben mit nichts in Berührung, was sie halten könnte, sey es durch Adhäsion oder Cohärenz. Um der Wirkung der Erde zu gehorchen, hat sie nur zwei Widerstände zu überwinden.

Der erste dieser Widerstände entspringt aus der Reibung der Säule $A'A'$ an der umgebenden Flüssigkeit; dieser kann, seiner Natur nach, die Säule nicht hindern am Herabsinken, sondern nur deren Fall verlangsamen.

Der zweite dieser Widerstände entsteht aus einer Capillarwirkung wegen der concaven Form des oberen Endes der besagten Säule. Man begreift nämlich, dafs nichts verhindert, um $A'A'$ mit einer flüssigen Säule in einem Haarröhrchen zu vergleichen; und man sieht dann, dafs der Einfluß dieser Capillarität an Stärke abnehmen muß in dem Maasse als die Säule $A'A'$ ihren Durchmesser vergrößert. Bei einem gewissen Werthe dieses Durchmessers ist der in Rede stehende Einfluß so schwach, dafs man ganz von ihm absehen kann; im letzteren Falle muß also die Säule $A'A'$ herabsinken, und eine Trennung der im Manometerrohr enthaltenen Flüssigkeit herbeiführen.

Wenn die Blase sehr klein ist, ist der capillare Einfluß merklicher; sie hindert die Säule $A'A'$ am Sinken, wenn die Länge dieser die Gränze der Capillärhöhe nicht übersteigt. Wird aber diese Gränze überschritten, so hört die Säule auf gestützt zu werden, sie muß nothwendig sinken, und dabei, wie im vorhergehenden Fall, eine Trennung der im Rohre enthaltenen Flüssigkeit bewirken.

Hienach begreift man, dafs die Erscheinungen etwas ver-

schieden seyn müssen, je nach dem Punkt, wo die Blase zuerst zum Vorschein kommt. Liegt dieser Punkt oberhalb der erwähnten Gränze, so muß die Trennung der Flüssigkeit sogleich geschehen; liegt er dagegen unterhalb dieser Gränze, so kann die Trennung nicht eher erfolgen, als bis die Blase beim Aufsteigen in der Flüssigkeit die erwähnte Gränze überschritten hat. Gerade dieses habe ich auch immer beobachtet.

Zweiter Versuch.

Cohäsion des Wassers. — Destillirtes Wasser machte den Gegenstand meines zweiten Versuchs aus. Ich nahm zwei gleiche Glasröhren, jede ein Meter lang, schmolz sie an einem Ende vor der Lampe zu und füllte sie zur Hälfte mit Wasser.

Hierauf verschloß ich eine der Röhren auch am anderen Ende vor der Lampe, ohne sonst etwas mit ihr vorzunehmen, so daß der nicht mit Wasser gefüllte Theil des Instruments Luft enthielt.

Endlich wurde auch die zweite Röhre, nachdem ich sie von Luft befreit hatte, zugeschmolzen, so daß sie einen wahren Wasserhammer darstellte. Auch gab sie bei rascher Umkehrung durch das Verschieben der Flüssigkeit ein sehr entschiedenes Geräusch.

Nach dieser Zurichtung faßte ich mit einer Hand die erstere Röhre (die lufthaltige), hielt sie senkrecht und schlug mit dem Ballen der anderen Hand sanft an den oberen Theil derselben. Bei jedem Stoß trennte sich die Masse, und wenn sie ihre compacte Form wieder annahm, liefs sie ein sehr starkes und sehr hohes Geräusch vernehmen. Es war das Geräusch des Wasserhammers, und folglich hatte die Trennung der Flüssigkeit die Bildung eines leeren Raums veranlaßt.

Dieselbe Operation wurde mit der zweiten Röhre (der luftleeren) vorgenommen, aber selbst die stärksten Stöße, welche ich ihr ertheilte, bewirkten keine Trennung der Flüssigkeit.

Diese Resultate erregten folgende Betrachtungen in mir. Im ersten Fall war das Wasser einem Druck gleich dem der Atmosphäre unterworfen; allein der Effect der Cohäsion war durch die in dem Wasser gelöste Luft geschwächt.

Im zweiten Fall trug das Wasser nur einen unbedeutenden Druck, aber es wirkte keine Luft gegen die Effecte der Cohäsion.

Im ersteren Fall waren Stöße an die Röhre hinreichend, um die Wassersäule zu trennen. Sie hatten gleichsam nur den bloßen Druck der Atmosphäre zu überwinden. Im zweiten Falle erfolgte auf die Stöße an die Röhre keine Trennung der Flüssigkeit. Sie hatten gleichsam nur die bloße Cohäsion der Wassertheilchen zu überwältigen.

Die aus den Stößen entspringende Kraft erwies sich also einerseits größer als der Druck der Atmosphäre, und andererseits kleiner als der von der Cohäsion geleistete Widerstand.

Es scheint erlaubt, daraus zu schliessen, daß die von der Cohäsion bewirkten Attractionseffecte größer sind als die Effecte des Drucks einer Atmosphäre, oder anders gesagt, daß die Cohäsion eine Wassersäule von mehr als zehn Meter Höhe zu tragen im Stande wäre.

Sieden. — Die Resultate der obigen Versuche brachten mich auf den Gedanken, ob nicht die Abwesenheit der Luft in Flüssigkeiten, und folglich eine freier wirkende Cohäsion dieser, einigen Einfluß auf den Siedpunkt derselben haben könnte. Es war natürlich zu glauben, daß dieselbe Molecular-Attraction, welche einer Trennung der Flüssigkeit widerstrebt, wenn eine mechanische Kraft diese Trennung bewirken will, sich auch noch dieser Trennung widersetzt, wenn die mechanische Kraft durch die Abstofungskraft der Wärme ersetzt wird.

Um mich zu überzeugen, ob dem wirklich so sey, habe ich Versuche mit Wasser gemacht, und bin dadurch zu folgenden Resultaten gelangt.

Es herrscht eine beträchtliche Verschiedenheit in dem Gange des Siedens von Wasser, welches Luft oder ein an-

deres Gas enthält, und das von Wasser, welches von luftförmigen Substanzen gereinigt ist.

Enthält das Wasser Luft, so scheint mir, daß die Cohäsion seiner Molecüle nur einen höchst geringen Einfluß auf den Gang des Phänomens ausübt, und ich glaube, daß in diesem Falle die Kräfte der Cohäsion und Adhärenz nicht merkbarer sind als beim Versuch mit dem Manometer, welches noch lufthaltige Schwefelsäure enthält. Denn unter den gewöhnlichen Umständen treten die Flüssigkeiten fast bei derselben Temperatur in's Sieden, welche ihre Dämpfe verlangen, um dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten. Daraus kann man schliessen, daß der atmosphärische Druck nahezu die einzige Kraft ist, welche sie bei ihrem Uebergang aus dem flüssigen in den gasigen Zustand zu überwinden haben.

Wenn man dagegen ein möglichst von Luft befreites Wasser erhitzt (es ist mir nie geglückt es vollständig davon zu befreien), so erleidet das Sieden eine auffallende Einwirkung durch die Cohäsion und Adhärenz. Wirklich ist es mir geglückt, *Wasser bis etwa 135° C. zu erhitzen, ohne daß sich die geringste Spur von Sieden zeigte*; und zwar, wie wir sogleich sehen werden, unter solchen Umständen, daß das Wasser keinem Druck unterworfen war.

Wenn eine von Luft befreite und sonach über ihren Siedpunkt erhitzte Flüssigkeit endlich dazu kommt sich zu zertheilen, so ist die Dampfbildung dermaßen bedeutend und dermaßen plötzlich, daß sie sehr einer Explosion gleicht. Ich habe dies durch folgende zwei Versuche nachgewiesen.

Dritter Versuch.

Ich construirte mir vor der Lampe das Fig. 17 Taf. II abgebildete Instrument. *EFCKMB* ist ein Glasrohr von etwa 8 Millim. Durchmesser, gekrümmt bei *F*, *C* und *K* unter Winkeln von etwa 100°. Das Ende bei *E* ist vor der Lampe zugeschmolzen; das andere, gleichfalls verschlossen, endigt in zwei Kugeln *BB*. Das Rohr ist mit Wasser gefüllt, bis zum Punkte *M*, der die untere Kugel berührt.

Das ganze Instrument ist durch Sieden von Luft befreit, d. h. durch einen ähnlichen Proceß, wie man ihn zur Anfertigung der Wasserhämmer anzuwenden pflegt ¹⁾. Aus

1) Da ich bei diesem Versuch, wie bei den folgenden, Wasserhämmer nöthig hatte, die möglichst luftfrei waren, so construirte ich sie durch ein Verfahren, welches mir neu scheint. Es ist nachstehendes. Nachdem ich einer Glasröhre die Gestalt eines Wasserhammers, Fig. 18 Taf. II, gegeben habe, erhitze ich ihr oberes Ende *S* stark und ziehe es rasch aus, so daß ich ein Haarröhrchen *SE* von fast der Länge eines Meters bilde. Hierauf stelle ich neben mir auf eine Weingeistlampe *L* eine Schale *C* mit siedendem destillirten Wasser, welches ich im Sieden erhalte, damit es keine Luft wieder aufnehme. Nach diesen Vorkehrungen tauche ich das Ende *E* des Haarröhrchens in das siedende Wasser, erhitze die Kugel *B*, wodurch ein Theil der im Instrument enthaltenen Luft ausgetrieben wird, und lasse sie darauf erkalten, wodurch ein Theil des siedenden Wassers in diese Kugel *B* steigt. Durch abwechselndes Erhitzen und Erkalten fülle ich solchergestalt das ganze Instrument mit Wasser. Hierauf nehme ich die Lampe fort und ersetze das Wasser durch eine Schale mit Quecksilber; dann verfare ich wie gewöhnlich bei der Austreibung von Luft, indem ich bald die Kugel *B*, bald das Ende *X* des Instruments erhitze. Das Quecksilber gestattet anfangs der Luft und später einem Theil des Dampfs den Ausgang, widersetzt sich aber dem Eintritt der Luft, welche, ohne diese Vorsicht, durch den äußeren Druck zuweilen in den Apparat getrieben werden würde. Man begreift, daß ich bei diesen Einrichtungen die Reinigung sehr weit treiben kann. Sobald sie mir genügend scheint, und überdies in dem Instrument nur die beabsichtigte Menge Wasser geblieben ist, lasse ich es bis zu dem Grad erkalten, daß das Quecksilber etwa 4 bis 5 Decimeter hoch in dem Haarröhrchen aufsteigt. Endlich erhize ich das Ende *S* des Wasserhammers bis zum Rothglühen, wodurch es, unterstützt vom Druck der äußeren Luft, sehr rasch zuschmilzt und vom Haarröhrchen abgetrennt wird.

Nach diesen verschiedenen Operationen enthält das Wasser im Instrument noch eine mehr oder weniger wahrnehmbare Menge Luft, von der man es befreien muß. Zu dem Ende hält man das Instrument aufrecht und ertheilt ihm Stöße. Von dem ersten Augenblicke dieses Verfahrens bemerkt man Luftblasen, die in der Flüssigkeit aufsteigen und an deren Oberfläche platzen. Man kann diese Operation nicht eher als beendeten ansehen, als bis die Blasen nicht mehr erscheinen, und das Geräusch des Wasserhammers, welches sich anfangs bei jedem Stöße hören ließe, nicht mehr vernommen wird. (Siehe Versuch II S. 569.)

Es kommt darauf an, daß die zur Construction dieses Instruments angewandten Glasröhren im Inneren sehr rein seyen, damit das Wasser

dieser Construction folgt, dafs wenn man das Instrument in die abgebildete Lage bringt, das Wasser in dem Stück *CK*, wegen der herabgehenden Richtung desselben, sich nicht durch Ströme erhitzen kann, wenn man den Theil *EFC* erhitzt. Man kann also die Temperatur des in diesem Theile enthaltenen Wassers bedeutend steigern, ohne dafs der in den Kugeln *BB* eingeschlossene Dampf aufhört, die Temperatur der äufseren Luft, und somit auch eine äufserst schwache Spannung zu behalten. Diese Spannung ist überdies mehr als aufgewogen durch den Druck, welchen die Säule *CK* in entgegengesetztem Sinne ausübt.

Vier Lösungen von Chlorcalcium, die ich von verschiedenen Concentrationen bereitet hatte, kamen respective bei 113, 121, 128 und 132° C. in's Sieden.

Nachdem der obige Apparat in die abgebildete Lage gebracht worden, tauchte ich das Ende *EFC* successiv in jede der vier siedenden Lösungen.

Es blieb drei Minuten lang in jedem der drei Bäder und dennoch zeigte sich nicht die geringste Spur von Sieden, obwohl diese Zeit mehr als hinreichend war, um die in dem Theil *EF* enthaltene Flüssigkeit auf die Temperatur des Bades zu bringen, wie man beim vierten Versuche sehen wird.

Die Temperatur des vierten Bades, welche im Moment der Eintauchung des Instruments 132° C. war, stieg allmählig während der Dauer der Operation, weil die Flüssigkeit, wegen ihrer geringen Menge, sich durch Verdampfung rasch concentrirte. Nach 2,5 Minuten zeigte das Thermometer schon 138°. Als das Bad diese Temperatur erreicht hatte,

sie vollständig benässen und mit ihnen eine vollkommene Adhärenz eingehen könne. Da die im Handel vorkommenden Glasröhren diese Bedingung selten erfüllen, so thut man gut sie vorher sorgfältig zu reinigen. Es gelingt, wenn man darin Schwefelsäure erhitzt und sie dann vollständig mit Wasser ausspült. Es ist auch gut, diese Operation vorzunehmen, nachdem man der Röhre die verlangte Gestalt gegeben hat.

Ich glaube dieser Notiz hinzufügen zu müssen, dafs es mir schwieriger geschienen hat, geeignete Wasserhämmer für meine Versuche zu erhalten, wenn der Durchmesser derselben grofs, als wenn er klein war.

verwandelte sich das im Theile *EFC* enthaltene Wasser augenblicklich in Dampf, und dieser trieb den Rest der Flüssigkeit mit ungemeiner Gewalt bis in die Kugeln.

Da die Temperatur des Bades so rasch gestiegen war, so hielt es schwer anzugeben, welche Temperatur das Wasser im Moment seiner Verdampfung besaß; allein ich glaube, daß wenn man sie auf 135° anschlägt, d. h. auf das Mittel der beiden äußersten Temperaturen des Bades, man eher unter als über der Wirklichkeit bleiben wird.

Dieser Versuch scheint mir sehr merkwürdig; er zeigt, daß die Kräfte der Cohäsion und Adhärenz eine wichtige Rolle beim Sieden der Flüssigkeiten spielen können.

Er wirft auch einiges Licht auf den Werth der Cohäsion dieser Körper. Man weiß nämlich, daß, unter gewöhnlichen Umständen, die Theilchen eines bis 113 , 121 , 128 oder 135° erhitzten Wassers nicht im flüssigen Zustand verbleiben, selbst nicht unter einem Drucke von respective $1,5$, $2,0$, $2,5$ und 3 Atmosphären, während im vorliegenden Fall die Theilchen des erhitzten Wassers den flüssigen Zustand behielten, ungeachtet sie zur Dampfildung nur die bloße Molecular-Attraction zu überwinden hatten.

Da demnach die Cohäsionskraft für sich allein genügt, das Sieden des Wassers selbst bei 135° zu verhindern, so darf man daraus wohl folgern, daß sie größer ist als der Druck von drei Atmosphären, und daß sie eine Wassersäule von 30 Meter Höhe zu halten vermag.

Vierter Versuch.

Da die eben beschriebenen Thatsachen mit einem neuen Instrumente erhalten wurden, und die daraus gezogenen Folgerungen demnach einige Zweifel hinterlassen konnten, so wollte ich durch einen directen Versuch ermitteln, ob die Gestalt und die Dimensionen des beim vorhergehenden Versuche angewandten Instruments einigen Einfluß auf den Siedepunkt des darin enthaltenen Wassers ausgeübt hätten.

Zu dem Ende construirte ich das Fig. 19 Taf. II abgebildete Instrument.

Ein Blick auf diese Figur wird lehren, dafs der einzige Unterschied zwischen diesem Instrument und dem von Fig. 17 darin besteht, dafs die Lage der Kugeln *BB* ein wenig anders, und eine bei *S* offene Röhre *TS* hinzugefügt ist. Diese 152 Centimeter lange Röhre war zur Aufnahme von Quecksilber bestimmt, dessen senkrechter Druck, hinzugefügt zum Druck der Atmosphäre, ein leichtes Mittel lieferte, die Flüssigkeit in dem Instrument unter einen beabsichtigten Druck zu versetzen.

Ich gofs in den Theil *EFCKM* ein nicht luftfreies Wasser, und in die Röhre *TS* so viel Quecksilber, dafs seine Höhe der halben Säule eines Barometers gleich war; durch welche Einrichtung die Luft in den Kugeln, und folglich das Wasser in dem Theil *EFCKM* dem Druck von anderthalb Atmosphären ausgesetzt ward. Dann tauchte ich das Ende *EFC* in das bis 113° C. erhitzte erste Bad des vorhergehenden Versuchs. Etwa eine halbe Minute hernach trat das in dem Theil *EF* der Röhre enthaltene Wasser in's Sieden und ward rasch durch Dampf ersetzt.

Nachdem ich zu gleicher Zeit die Höhe der Quecksilbersäule so weit vergrößert hatte, dafs Drucke von 2, 2,5 und 3 Atmosphären hervorgebracht wurden, tauchte ich den Theil *EFC* in Bäder, die wie beim vorigen Versuch respective bis 121, 128 und 135° erhitzt waren; und bei allen diesen Versuchen kam das in dem Theil *EF* enthaltene Wasser nach etwa einer halben Minute zum Sieden.

Diese Verdampfung von nicht luftfreiem Wasser geschieht immer auf eine ruhige Weise, während das luftfreie Wasser, wie beim dritten Versuch, mit Heftigkeit und mit einer Art von Explosion verdampft.

Aufstossen. — Diefs bekannte Phänomen, welches sich einstellt, wenn Flüssigkeiten einige Zeit im Sieden erhalten werden, läfst sich am einfachsten durch eine Aufhebung (*rupture*) entweder der Cohäsion der heifsen Flüssigkeit oder deren Adhärenz zum Gefäfs erklären. Ver-

möge des Siedens verlieren die Flüssigkeiten den größten Theil der von ihnen gelösten Luft; in Folge des beginnt die Molecular-Attraction sich merklich zu äufsern, und sie gestattet der Flüssigkeit sich über ihren Siedpunkt zu erhitzen; diese Steigerung der Temperatur ruft neue Luftblasen zum Vorschein; alsdann trennt sich die Flüssigkeit plötzlich durch Aufstossen; es erfolgt eine starke Dampfbildung und demgemäfs eine Temperatursenkung, welche die Flüssigkeit momentan beruhigt. Bald aber bringen dieselben Ursachen wieder dieselben Wirkungen hervor, und so erzeugt sich das Phänomen fortwährend in wachsender Stärke.

Um diese lästigen Erscheinungen zu verhüten, würde es, glaube ich, hinreichend seyn, durch die Flüssigkeiten, welche diese Bewegungen zeigen, einen sehr zertheilten Strom irgend einer luftförmigen Substanz streichen zu lassen. Ich habe wenigstens durch einen directen Versuch die Gewifsheit erlangt, dafs ein Strom atmosphärischer Luft in gewissen Fällen diese Wirkung hervorbringen kann.

Fünfter Versuch.

Explosionen. — Wenn der beim dritten Versuch angewandte Apparat sorgfältig von Luft befreit wird, ist das Aufstossen dermaßen heftig, dafs es oft den Apparat zertrümmert. Ich habe dadurch mehre sehr gute Instrumente verloren. Diese Unfälle erinnerten mich an die Explosionen bei Dampfmaschinen. Es schien mir nicht unvernünftig zu glauben, dafs eine plötzliche Unterbrechung der Cohäsion einer starken erhitzten Masse Flüssigkeit wohl unter gewissen Umständen entweder die hauptsächliche oder die mitwirkende Ursache jener erschrecklichen Explosionen seyn könnte.

Die Sache war zu wichtig, um bei einer blofs theoretischen Betrachtung stehen zu bleiben. Ich versuchte daher auf eine genäherte Weise die Explosion eines Dampfkessels nachzuahmen, und das gelang auch bald vollkommen.

Es handelte sich darum, ein Instrument in die Umstände

zu versetzen, in welchen sich ein Dampfkessel befindet. Es mußte also Wasser erhitzt werden, in einem verschlossenen Gefäße von solcher Einrichtung, daß es sich durch ein Ventil des überflüssigen Dampfes entledigen konnte, wenn ein solcher Ueberfluß sich bildete. Diefs gelang wie folgt.

Ich richtete eine Glasröhre zu, wie wenn ich daraus, nach dem in der Note zu S. 573 beschriebenen Verfahren (Fig. 18 Taf. II) einen Wasserhammer machen wollte; allein statt sie, nachdem die Reinigung des Wassers so weit wie gewöhnlich getrieben war, am Ende *S* zugeschmolzen, fuhr ich fort den Theil *X* zu erhitzen, und liefs dabei das capillare Ende *E* einige Centimeter in Quecksilber tauchen. Der kleine Widerstand, welchen der Druck des Quecksilbers dem Austritt des Dampfs entgegensetzte, konnte verglichen werden mit dem Sicherheitsventil bei einer Dampfmaschine von niederem Druck. Unter diesen Umständen gab nun die Wirkung der Wärme zu Aufstößen Anlaß, die immer heftiger wurden. Jedesmal, wenn einer erfolgte, senkte sich das Quecksilber, welches einen Augenblick vor der Explosion sehr hoch in der Röhre stand, plötzlich, und liefs den Ueberfluß der gebildeten Dämpfe entweichen; darauf hob es sich nach und nach wieder in dem Haarröhrchen. Nach einiger Zeit entstand eine noch stärkere Explosion als die früheren; die Kugel *B* zerplatzte und die Ausdehnung der Dämpfe schleuderte die Glasscherben weit fort.

Sechster Versuch.

Ich erinnerte mich von einer Explosion gelesen zu haben, die in einem Abdampfkessel, also einem offenen Kessel, stattfand. Obwohl man die Erscheinung durch nicht zur Cohäsion gehörige Ursachen erklärt hat, so glaubte ich doch, daß die plötzliche Unterbrechung dieser Molecular-Attraction für sich allein im Stande wäre solche Unglücksfälle zu veranlassen. Ich suchte also diese Art von

Explosionen nachzuahmen, und der Erfolg entsprach abermals meiner Erwartung.

Ein Wasserhammer (Fig. 20 Taf. II), der durch das in der Note zu S. 573 beschriebene Verfahren so vollständig wie möglich von Luft befreit worden, wurde einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, damit sein leerer Theil sich füllte mit Dampf von gleicher Spannung mit der äusseren Luft. Dann wurde die Röhre in A durchschnitten und ihr unterer Theil über der Flamme einer Weingeistlampe rasch erhitzt (Fig. 21 Taf. II). Nach einigen Secunden erfolgte eine heftige Explosion. Das Wasser ward in Masse zur Röhre hinausgeschleudert und verbreitete in der Luft eine Dampfwolke.

Die beiden letzten Versuche scheinen mir einleuchtend zu beweisen, dass alleinig durch Wirkung der Cohäsion Explosionen entstehen können; aber andererseits scheint mir auch aus der Gesamtheit der in dieser Abhandlung beschriebenen Thatsachen hervorzugehen, dass man dergleichen Effecte nicht zu befürchten hat, sobald die erhitzte Flüssigkeit eine hinreichende Menge Luft enthält. Es folgt daraus, meines Erachtens, dass, um solche Explosionen bei Dampfmaschinen zu verhüten, es sehr wahrscheinlich hinreichend seyn würde, entweder mittelst einer kleinen Pumpe oder anderswie einen sehr schwachen Luftstrom unausgesetzt in den unteren Theil der Kessel gelangen zu lassen ¹⁾.

Schon auf S. 578 lehrte ich eine Thatsache kennen, die wohl geeignet ist, diese Muthmassungen zu unterstützen: ich meine die Anwendung eines Stroms atmosphärischer Luft zur Verhütung des Aufstossens bei chemischen Operationen. Man begreift indess, dass eine positive Meinung über einen so wichtigen Gegenstand nur durch directe, in grossem Maassstabe angestellte Versuche, und nicht durch Raisonnements, die auf einige vereinzelte Thatsachen fussen, gebildet werden kann.

1) Ich halte es auch für wahrscheinlich, dass stark lufthaltiges Wasser oder Wasserdampf ähnlich wirken würde.

Theoretische Ansichten über Verdampfen und Sieden.

Die Gesammtheit der eben beschriebenen Versuche hat mich hinsichtlich des Verdampfens und Siedens der Flüssigkeiten auf Ideen gebracht, die ich für neu halte.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß die Theilchen einer Flüssigkeit mit einer Kraft zusammenhaften, die nichts weniger als schwach ist. Andererseits ist wohl bekannt, daß alle Flüssigkeiten ein bedeutendes Streben haben den Dampfzustand anzunehmen, ein Streben, das sich besonders äußert, wenn man sie in's Vacuum bringt.

Diese beiden Thatsachen, die mächtige Cohäsion der Flüssigkeiten und ihr Streben zur Annahme des Gaszustandes, scheinen unvereinbare Eigenschaften zu seyn; die zweite würde einige Zweifel auf das Daseyn der ersteren werfen können, wenn sich nicht dagegen erinnern liefse, daß starre, also mit bedeutender Cohäsion begabte Körper, wie Kampher, Jod, Eis u. s. w. so gut wie Flüssigkeiten die Eigenschaft besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur zu verdampfen.

Dieses gleichzeitige Daseyn einer mächtigen Cohäsion und eines Verdampfungsbestrebens führt, so scheint mir, nothwendig zu dem Satz: *daß die Oberflächen, welche die flüchtigen Körper begränzen, eine besondere Eigenschaft besitzen, vermöge welcher die Theilchen dieser Flächen ein Streben erlangen, aus dem starren oder flüssigen Zustand in den Gaszustand überzugehen, obwohl die Theilchen im Inneren des Körpers einer starken Molecular-Anziehung unterworfen bleiben.*

Dieses Princip, welches nach allem nichts anderes ist, als der Ausdruck der beobachteten Thatsachen, wird uns das Sieden unter einem neuen Gesichtspunkt auffassen lassen.

Nach der allgemein angenommenen Theorie heißt es zunächst, daß es für jede Flüssigkeit, die in einem selben Gefäß, unter einem bestimmten Druck befindlich ist, einen constanten Siedpunkt giebt; zweitens, daß das Sieden anfängt, sobald die Spannkraft des Dampfs, der sich zu bil-

den trachtet, dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck gleich wird.

Nun scheinen mir meine Versuche hinlänglich festgestellt zu haben, daß der Siedpunkt nur constant ist, sobald die Flüssigkeit eine ziemlich große Menge Luft enthält, und, daß wenn diese Luftmenge sehr klein ist, das Phänomen erst bei weit höheren Temperaturen wie gewöhnlich entsteht.

Es ist daher unrichtig, als allgemeine Thatsache hinzustellen, daß eine und dieselbe Flüssigkeit unter gegebenem Druck immer bei derselben Temperatur in's Sieden geräth. Es ist auch unrichtig zu sagen, daß das Sieden nothwendig anfangs, sobald die Dampfspannung, welche der Temperatur der Flüssigkeit entspricht, dem äußeren Drucke gleich wird. Denn wir haben gesehen, daß man bei Abwesenheit allen Drucks, eine Flüssigkeit auf eine sehr hohe Temperatur bringen kann, ehe sie in's Sieden geräth, sobald nur die Flüssigkeit eine höchst geringe Menge Luft enthält.

Ueberdiß habe ich beobachtet, daß bei dem Phänomen des Siedens die Dampfbildung nicht in allen Punkten der Masse vor sich geht, und das müßte der Fall seyn, wie mir scheint, wenn die Erklärung, welche man vom Sieden giebt, richtig wäre. Die Verdampfungsbewegung geht aus von einigen Punkten desjenigen Theils der Innenfläche des Gefäßes, welcher der Wärmequelle nahe ist; und von diesen Punkten steigen Dampfbläschen (*bouillons de vapeur*) auf, die sich stürmisch zur Oberfläche der Flüssigkeit begeben.

Das Vorhergehende führt uns zu der merkwürdigen Folgerung, daß die Fähigkeit zum gewöhnlichen Sieden in Wahrheit nicht als eine den Flüssigkeiten inwohnende Eigenschaft betrachtet werden kann, weil diese dieselbe nur zeigen, wenn sie eine gasige Substanz gelöst enthalten, also nicht rein sind.

In dem Maasse als man eine Flüssigkeit von den darin enthaltenen Gasen befreit, wird das Sieden, wie wir ge-

sehen, immer schwieriger; es tritt bei immer höherer Temperatur ein; und es läßt sich nicht voraussagen, was geschehen würde, wenn man die Flüssigkeit in den Zustand vollkommener Reinheit versetzen könnte.

Es handelt sich nun darum zu erklären, wie die Gegenwart eines luftförmigen Körpers zu dem Phänomen des gewöhnlichen Siedens Anlaß geben könne. Diese Erklärung wird leicht, wenn man folgende drei Thatsachen in Betracht zieht.

Erste Thatsache. — Ein Theil der in einer Flüssigkeit enthaltenen Luft scheidet sich in Gestalt von Blasen aus, so wie man die Temperatur dieser Flüssigkeit erhöht. Dasselbe geschieht, wenn man den auf der Flüssigkeit lastenden Druck verringert.

Das erstere dieser Phänomene tritt bekanntlich ein, so wie die lufthaltige Flüssigkeit erwärmt wird. Es dauert fort, selbst wenn in Folge eines langen Siedens die Cohäsion der Flüssigkeit sich schon in merkbarer Weise auflöst. In der That habe ich bei Anfertigung einer sehr großen Zahl von Wasserhämmern beständig beobachtet, daß sich bei jedem Dampfpuff und selbst bei jedem Aufstoß eine kleine Luftblase aus der Flüssigkeit entwickelte, die, nach Verschwinden des Dampfs durch Condensation an den weniger heißen Stellen der Röhre, sichtbar wurde.

Das zweite Phänomen ist gleichfalls allen bekannt, die eine lufthaltige Flüssigkeit unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht haben. Es findet sich übrigens wohl bestätigt durch die Versuche über die Cohäsion der Schwefelsäure, die zu Anfange dieser Abhandlung beschrieben sind.

Zweite Thatsache. — Das gewöhnliche Sieden geht aus von einigen Punkten, die der Verdampfung als Heerde dienen, wie ich oben gesagt und wie leicht zu erweisen ist.

Dritte Thatsache. — Die Oberflächentheilchen der Flüssigkeiten haben ein sehr bedeutendes Streben zum Verdampfen. Ich habe diese Eigenschaft bereits hervorgehoben, die, glaube ich, von Niemand bestritten werden kann.

Diese drei Thatsachen angenommen, wird das Phäno-

men des Siedens leicht begreiflich. Die Temperatursteigerung der Flüssigkeit veranlaßt an den heißesten und folglich der Wärmequelle nächsten Stellen der Masse kleine Luftblasen. Jede dieser Luftblasen bietet den Flüssigkeitstheilchen, welche sie umgeben, eine Oberfläche dar, welche die Verdampfung dieser Theilchen erleichtert; und wenn die Dampfspannung hinlänglich geworden ist, um den Druck, dem die Blasen unterworfen sind, das Gleichgewicht zu halten, so widersetzt sich nichts mehr der Entwicklung dieses Dampfs; derselbe bildet alsdann Ströme, welche die Flüssigkeit durchstreichen und somit das Sieden veranlassen.

Nach Allem diesen glaube ich, daß man sagen kann, *es sey das Sieden nichts anderes als eine Art von äußerst rascher Verdampfung im Inneren der Flüssigkeit an den Oberflächen, welche eine Gasblase begränzen.*

Den Inhalt dieser Abhandlung fasse ich zusammen wie folgt:

1) Ich zeige, wider die hergebrachten Meinungen, daß die Cohäsion der Flüssigkeiten und deren Adhärenz an starren Körpern sehr bedeutende Kräfte sind.

2) Ich weise nach, unter welchen Umständen man sich von dieser Eigenschaft der Flüssigkeiten überzeugen kann, und hebe hervor, welche Ursachen die Physiker bisher verhindert haben sie wahrzunehmen. Dieser Ursachen sind zwei, nämlich:

Einerseits die relative Beweglichkeit der Theilchen. Diese Beweglichkeit macht, daß eine flüssige Säule, auf welchen man einen Zug ausübt, sich trennt, nicht durch ein eigentliches Reißen, wie man bisher geglaubt zu haben scheint, sondern durch eine Reihe von bedeutenden Verschmälerungen dieser Säule.

Andererseits die Gegenwart eines Gases. Eine kleine Luftmenge in einer Flüssigkeit gelöst, reicht hin, die Cohäsion dieser Flüssigkeit bis fast zur Unmerklichkeit zu schwächen.

3) Der Satz von einer starken Cohäsion der Flüssigkeiten führt mich in Betreff der Wirkung der Wärme auf

diese Körper zu merkwürdigen Folgerungen. Ich leite daraus ab:

A. Eine neue Theorie des Siedens, ganz in Einklang mit den Versuchen, durch welche ich nachweise, daß die Cohäsion das Sieden der luftfreien Flüssigkeiten verhindert oder wenigstens verzögert.

B. Eine Erklärung des Aufstossens, einer Erscheinung, welche sich zeigt, sobald eine stark erhitze Flüssigkeit nur noch eine unzulängliche Menge Luft enthält.

C. Endlich eine bisher unbekannte Ursache der Explosionen von Dampfkesseln und Angabe eines Mittels zu deren Verhütung ¹⁾.

IX. *Ein neues Condensationshygrometer;* *von Hrn. Belli.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XV, p. 506*, wo es aus einem 1831 zu Mailand erschienenen Lehrbuch der Physik entnommen ist.)

I. Eine hohle Eisenröhre, innen cylindrisch und außen sechsseitig (Taf. II Fig. 7 und 8) ist auf drei zusammen anstossenden seiner rechteckigen Flächen vollkommen polirt. Dieses Prisma endigt sich in einem Fuße *C* (Fig. 9 und 10), dessen Außenfläche mit vielen und tiefen Furchen besetzt ist, um die Berührung mit der kalten Flüssigkeit zu vermehren, in welche dieser Theil des Apparats eingetaucht wird.

II. Ein kupfernes Gefäß *EFGH*, Fig. 8, ist auf allen Seiten von zolldicken Korkplatten eingehüllt, und an diese schließt sich ein zweites Gefäß *KLMN* von Messing; beide Gefäße sind somit durch die Zwischenplatten von Kork getrennt,

1) Wir erlauben uns hiebei an die Abhandlung des Hrn. Marcet (*Ann. Bd. 57 S. 218*) zu erinnern, die in einigen Stücken die eben geschlossene ergänzen würde.

trennt, Fig. 7 und 8. Das zweite Gefäß ist etwas höher als das erste, und ein Deckel von Holz oder Kork bedeckt die senkrechten Seiten des Messinggefäßes, die über das innere Kupfergefäß hervorragen. Der Korkdeckel besteht aus zwei nebeneinanderliegenden Theilen, und hat eine Oeffnung, um die Metallröhre durchzulassen. Endlich liegt auf dem Korkdeckel ein anderer Deckel *PQ* von Messing (Fig. 7, 8, 9) aus einem einzigen Stück und ebenfalls in der Mitte durchbohrt, um die Eisenröhre und zugleich einen kleinen aufrechten Fortsatz des Korkdeckels durchzulassen. Dieser Fortsatz umgiebt die Röhre und hält die beiden Metalle getrennt. Das innere Kupfergefäß hat im oberen Theil seiner Wände zwei schmale Vertiefungen, um die Zungen des Metallstücks *RS*, Fig. 8 und 10 aufzunehmen. Dieses Stück, nebst dem Deckel *SQ*, halten die Röhre in fester und aufrechter Stellung.

Man läßt die Röhre in den unteren Behälter hinab, so daß bloß der Absatz darin weilt und bis zur halben Tiefe dieses Behälters reicht. Um die Röhre vor Oxydation zu schützen umgiebt man sie mit einem Zinkblatt. Der Fuß *C* hat eine konische Vertiefung, in welcher ein hohler Messingkegel sitzt, um die Spitze *T*, Fig. 8, aufzunehmen. Diese Spitze trägt den eisernen Apparat, und hält ihn senkrecht, ohne mit ihm in metallischer Berührung zu stehen. In das Gefäß, rings um den Fuß *C*, bringt man Wasser und zerstoßenes Eis, in einigen Fällen auch wohl eine Kältemischung, um auf den polirten Flächen des Prismas einen Thau hervorzurufen.

III. Ein Quecksilberthermometer *abc*, Fig. 7 und 8, in Centigrade und deren Zehntel getheilt, wird in den Cylinder gesteckt, der zuvor mit so viel Quecksilber gefüllt worden, daß beim Eintauchen des Thermometers kein Ueberlaufen stattfindet. Das Thermometer ist mit einer Messingfassung *def*, *d'e'f'*, Fig. 7 und 8, versehen, mittelst welcher es an zwei gegenüberstehenden Kanten des Prismas angedrückt und in verschiedenen Stellungen, in welche man es mit der Hand bringt, festgehalten wird. Diese Fassung

endigt sich in zwei Spitzen f , f' , die in einer durch die Mitte des thermometrischen Behälters gehenden Linie liegen müssen.

Der Gebrauch des Instruments ist folgender: Nachdem der Fuß des Instruments in das Innere des Gefäßes gebracht worden, füllt man dieses mit zerstoßenem Eis oder einer Kältemischung, unter Hinzufügung von etwas Wasser, um den Contact inniger zu machen. Hierauf legt man den doppelten Deckel von Kork und Messing PQ auf, gießt Quecksilber in den Cylinder, steckt das Thermometer hinein und überläßt den Apparat sich selber, dabei vermeidend, es durch seine Nähe zu erwärmen, und die Luft zu bewegen. Bald schlägt sich Thau auf die glänzenden Flächen nieder, und zwar so sichtbar, daß man seine Grenzen bis auf zwei Millimeter angeben kann. Nun schiebt man das Thermometer herab, bis die beiden Spitzen der Fassung im Niveau der Gränzlinie des Thaus anlangen. Nach einigen Augenblicken liest man das Thermometer ab, und seine Temperatur entspricht dem Sättigungspunkt der Luft. In der That erleidet das Metallprisma eine von oben nach unten abnehmende Temperatursenkung, aber bald wird der Zustand so gut wie stationär.

Die beobachtete Temperatur erfordert eine kleine Berichtigung, die sich auf einige Hundertel eines Grades beläuft; sie rührt von der Wirkung der Compression des Quecksilbers her, und kann vorher durch Versuche bestimmt werden. Eine kleine Berichtigung ist auch noch deshalb nöthig, weil das Quecksilber nicht ganz dieselbe Temperatur hat wie der Behälter des Thermometers; doch steigt der Unterschied nicht über einige Hundertel eines Grades.

Der Vorzug, den der Verfasser seinem Instrumente zuschreibt, liegt in der Beobachtungsweise. Statt den Moment des Erscheinens der Bethauung abzuwarten, sucht man den Ort, wo die Temperatursenkung den Thau ablagert. Ueberdies zeigt das Instrument den hygrometrischen Zustand der Luft permanent und nicht für einen bloßen Au-

genblick an. Da das Metallgefäß 1 Kilogramm. Eis enthält, so kann der Apparat einen ganzen Tag in Thätigkeit bleiben. Schließlich giebt der Verfasser zu, daß der Apparat nur für ständige Beobachtungen anwendbar ist.

X. „*Von einem Donnerwetter, durch das Buchstaben sind abgedruckt worden.*“

Unter diesem Titel erzählt das *Hamburgische Magazin* von 1748 (Bd. III, S. 276) eine Begebenheit, die wegen ihrer Beziehung zu den elektrischen Bildern wohl verdient aus der Vergessenheit gezogen zu werden, in die sie, ungeachtet spätere Physiker noch von ihr reden ¹⁾, in neuerer Zeit verfallen zu seyn scheint. Sie ist entlehnt aus des Paters L'Amy, im J. 1696 herausgegebenen: *Conjectures physiques sur les plus extraordinaires efets du tonnerre avec une explication de ce qui s'est dit jusqu'ici des trombes de Mer*, und wird a. a. O. (wahrscheinlich von Kästner) folgendermaßen wiedergegeben:

»Den 18. Juli 1689 hat das Wetter in die Kirche von St. Sauveur zu Lagni eingeschlagen. Es ist nicht nöthig darinn ein Geheimniß zu suchen, worüber sich, nach des L'Amy, eines Geistlichen, aber auch eines Philosophen, eigenem Ausdrucke, nur Leute verwundert haben, deren Philosophie die Sinne nicht übersteigt, daß das Wetter in einen Kirchthurm eingeschlagen, fast 50 Personen, die in der Kirche beteten oder die Glocke läuteten, umgeworfen, und selbst auf dem hohen Altar Unordnung angerichtet hat: Noch viel weniger, daß das Bild des Heilandes auf dem Altar an seinem Orte stehen geblieben ist, obgleich sein Postement zerschmettert und weggerissen worden; denn diejenigen, die zu ungläubig waren, sich sogleich eine wun-

1) Nollet, *Mém. de l'acad. des sciences* 1764, p. 437. — Reimar, vom Blitze (Hamburg 1778), S. 600.

derbare Erhaltung in der Luft einzubilden, haben gefunden, daß es im Rücken mittelst eines Eisens an den Altar befestigt war: viele andere erstaunliche Wirkungen dieses Wetters von gleicher Wichtigkeit übergehen wir, auf diejenige, die unseren Hauptgegenstand ausmacht, zu kommen.«

»Die lateinischen Einweihungsworte des heiligen Abendmahls, wie man sie in der römischen Kirche herliest, sind in einem Augenblick auf das Altartuch, aber mit Weglassung derjenigen, in denen der Leib und das Blut genannt werden, abgedruckt worden. Man hat nämlich Folgendes auf dem Altartuch abgedruckt gefunden:

Qui pridie quam pateretur accepit panem in sanctas ac venerabiles manus suas, et eleuatis oculis in coelum, at te Deum Patrem suum omnipotentem, tibi gratias agens, benedixit, fregit, deditque discipulis suis dicens: accipite et manducate ex hoc omnes.

[Hier fehlt: *Hoc est enim corpus meum.*]

Simili modo postquam coenatum est, accipiens et hunc praeclarum calicem, in sanctas ac venerabiles manus suas, item tibi gratias agens, benedixit, deditque discipulis suis, dicens: accipite et bibite ex eo omnes.

[Hier fehlt wieder: *Hic est enim calix sanguinis mei noui et aeterni testamenti, mysterium fidei qui pro vobis et pro multis effundetur, in remissionem peccatorum.*]

»Es ist leicht zu begreifen, zu wie vielerlei Gedanken dieser Vorfall den bestürzten Leuten müsse Anlaß gegeben haben. Die ausgelassenen Worte erregten besonders unterschiedliche Muthmaßungen. Waren es gute Geister (denn Geister waren dabei gewesen, das war ausgemacht), die aus Hochachtung die Einsetzungsworte weggelassen hatten? oder waren es böse Geister, die solche aus Verachtung oder einer boshaften Absicht nicht mit abdrucken wollten? vielleicht konnten es auch nur zwar böse, ohnschädliche Poltergeister seyn, die durch eine solche Mannigfaltigkeit seltsamer Spielwerke sich lustig machen wollten? Jede

von

von diesen drei Meinungen hatte wichtige Gründe für sich, und daher thaten diejenigen wohl am besten, die alle drei in eine zusammenschmelzten, und behaupteten, es seyen von allen Arten Geister welche dabei gewesen, und die guten haben sich den Wirkungen der bösen widersetzt.«

»L'Amy urtheilt nicht so, wie vielleicht genug Leute von seinem Stande in Frankreich und in Deutschland würden geurtheilt haben. Er hat in der Kirche selbst alle Umstände und Wirkungen des Gewitters aufs Genauëste untersucht. Die neue Art von Druck auf dem Tuche ist schön und deutlich, und die Schrift vollkommen scharf ausgedruckt gewesen, nur hat sie ein wenig blafs ausgesehen. Der Pfarrer von St. Sauveur berichtete ihm, wie das Wetter eingeschlagen, sey das Papier, auf welchem sich der Mefscanon befunden, zwischen dem Teppichte und Altartuch, über dem Stein, auf welchem consecrirt wird, dergestalt ausgebreitet gewesen, dafs die bedruckte Seite gleich auf dem Altartuche gelegen: der Druck des Donners stimmte mit dem Druck der Menschen vollkommen, an Schrift, Inhalt, Ordnung, Zeilen u. s. w. überein, nur dafs er verkehrt war, dergestalt, dafs man ihn entweder in einem Spiegel lesen, oder das Altartuch gegen das Licht halten und ihn also durch dasselbe durchscheinend lesen mußte; die weggelassenen Worte aber waren im Mefscanon roth gedruckt, und einige andere Züge, die nichts bedeuteten, und im Mefscanon ebenfalls roth gedruckt waren, fanden sich in dem Abdrucke des Wetter auch nicht.«

Nun wird weiter erzählt, wie diese Bemerkungen bei dem Hrn. L'Amy, statt abergläubischen Erstaunens, eine philosophische Neugierde nach der Ursache dieser Begebenheit erregt, und denselben veranlafst hätten, sich nach der Zusammensetzung der schwarzen und der rothen Drukkerfarbe zu erkundigen. Da wäre ihm denn gesagt, dafs die rothe Farbe Zinnober enthalte, und dafs diefs eine sehr austrocknende Substanz sey, die man auch anderen Farben zusetze, um sie schneller zum Trocknen zu bringen. Diefs führt ihn denn darauf, die Erscheinung dadurch zu

erklären, daß er annimmt, die Flamme des Blitzes habe eine starke Pressung hervorgebracht, und es seyen dabei die rothen Buchstaben nicht mit abgedruckt, weil sie zu trocken gewesen.

XI. *Wirbelsturm im Indischen Meere.*

Eine englische Zeitung, — muthmaßlich eine auf Mauritius erscheinende — von welcher Prof. Dove kürzlich eine Kolumne (ohne Titel oder sonstiges Kennzeichen ihrer Herkunft) zugesandt bekommen hat, enthält von einem Hrn. P. Piddington einen Bericht über einen wirbelförmigen Orkan, der zu einer in der Schifffahrt unerhörten Erscheinung Anlaß gab. Der Orkan wüthete vom 23. bis 28. Febr. 1845, und während dieser ganzen fünf Tage führte er die Brigg *Charles Heddle* im Kreise herum, so daß sie, obwohl sie immer mit vollem Winde segelte, am Ende dieses Zeitraums sich nicht weit von dem Hafen befand, von dem sie ausgelaufen war. Der Bericht selbst nennt diese Begebenheit eine Art Seeroman oder eine, die, »auf gut musehännisch gesprochen« sehr das Ansehen habe von Etwas, »was geschehen seyn könnte, wenn es dem Propheten so gefallen hätte«; aber dennoch ist die Sache, nach Hrn. P's Angabe, durch das Logbuch des Schiffs wohl beglaubigt. Während jener fünf Tage legte das Schiff gegen 1300 (engl.) Meilen zurück, und der Sturm machte mit ihm fünf volle Umgänge. Berechnungen der Lagen des Schiffs, mit Berücksichtigung der Aenderungen der Windesrichtung, ergaben, daß dasselbe etwa 50 (engl.) Meilen von dem Mittelpunkt des Sturms entfernt war, und daß dieser Mittelpunkt nur eine langsame Bewegung, von nicht mehr als 3 (engl.) Meilen in der Stunde, nach Südwest hin hatte.

Ein ähnlicher Orkan rasete, nach Hrn. P., vom 26. Nov. bis zum 1. Dec. 1843 zwischen den südl. Breiten $5^{\circ} \frac{1}{2}$ und

11°, und den östl. Längen 83° bis 89°, und auch bei ihm rückte der Mittelpunkt des Wirbels mit verhältnißmäßig geringer Geschwindigkeit fort; denn er legte, wie aus den Logbüchern vieler Schiffe hervorging, während der fünf Tage nur 255 (engl.) Meilen, oder, mit Berücksichtigung der Krümmungen, nur etwa einen Grad im Tage zurück, Hr. P. meint, man könne solche Stürme füglich *stationäre* nennen.

XII. *Nordlicht am Tage.*

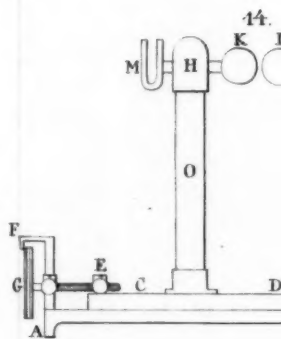
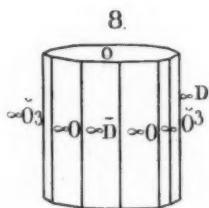
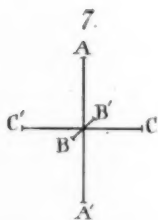
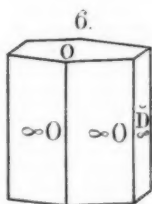
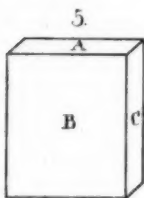
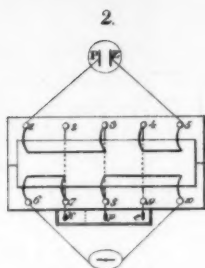
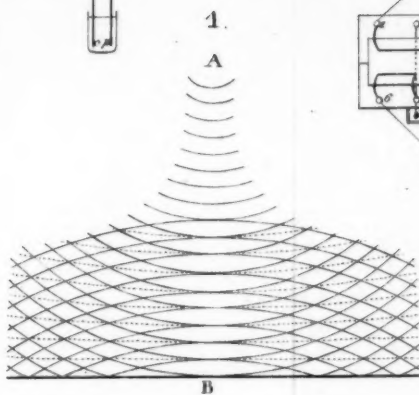
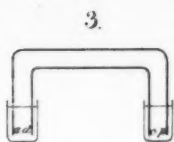
Am 4. December v. J. Nachmittags zwischen 2 und 3 Uhr beobachtete man in Amsterdam eine Erscheinung in der Atmosphäre, welche große Aehnlichkeit mit dem Nordlicht hatte, und sich des Tageslichts wegen, nur durch geringere Helligkeit unterschied. Im NNW., fast genau der Richtung des Windes gegenüber, stieg eine Anzahl Strahlen (*banden*) auf, die sich theils gegen W., theils gegen O. neigten, und bald heller aufleuchteten, bald sich mehr verdunkelten. Die westwärts aufsteigenden Strahlen erschienen in der Höhe von etwa 15°, und nicht tiefer herab, weil sie daselbst durch das Licht der sinkenden Sonne überstrahlt wurden, während die ostwärts gerichteten Strahlen sich in der Höhe von etwa 30° bis 35° umbogen und sich mit ähnlichen Strahlen zu vereinigen schienen, die am nordöstlichen Horizont mehr vertical aufstiegen. Hin und wieder sah man einige fedrige Schichtwolken (*Cirro stratus*) durch die Strahlen hindurchschimmern; dann wieder schienen die Strahlen über den Wolken hinzuschiefen, wie man zuweilen in der Nacht das Nordlicht den Himmel abwechselnd mit Lichtstreifen bedecken sieht. Die unaufhörliche Abwechslung der helleren und dunkleren Strahlen läßt sich am besten mit der Lichterscheinung (*lichtschijnsel*) vergleichen, welche durch abwechselndes größeres oder geringeres Oeffnen von Jalousien auf einer gegenüberstehen-

den Wand entsteht. Die Bewegung in den Lichtstrahlen war sehr merklich, und zwischen NO. und NNW. unaufhörlich sichtbar. Gegen 3 Uhr verschwand die Erscheinung allmählig. (*Bijblad tot de Algemeen Handelsblad. No. 2. 12. Januarij 1846.*)

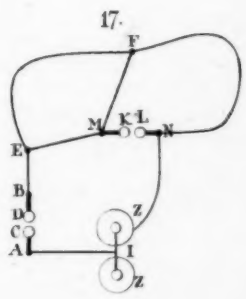
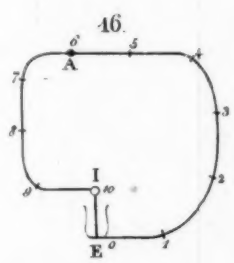
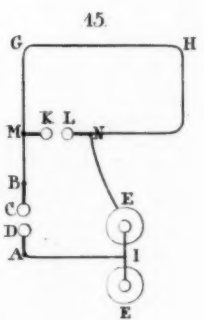
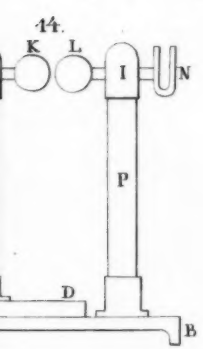
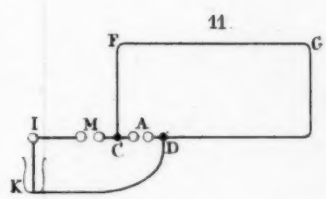
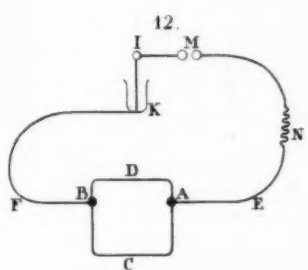
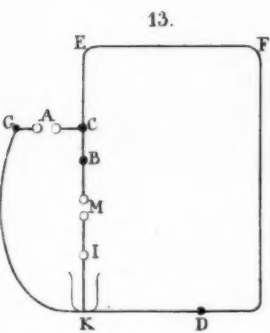
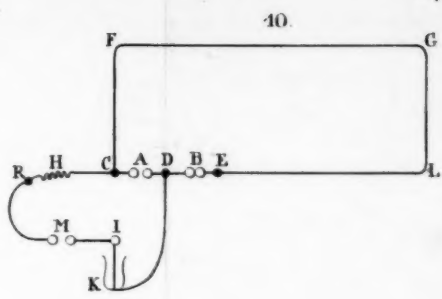
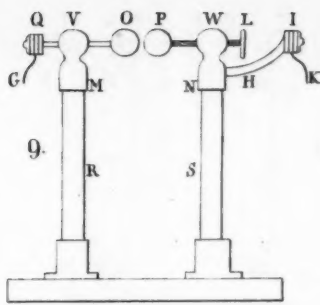
XIII. *Aus einem Schreiben von Sir David Brewster an Hrn. A. v. Humboldt.*

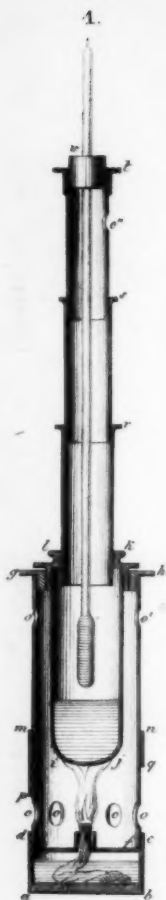
— Ich freue mich zu erfahren, daß der physikalische Atlas der HH. Berghaus und Johnston, der gegenwärtig in Edinburg erscheint, Ihren Beifall erhalten hat. Ich bin jetzt beschäftigt, für denselben eine Karte der isochromatischen Curven oder Linien gleicher Polarisation der Atmosphäre zu zeichnen. Die Curven beruhen auf dreijährigen Beobachtungen mit einem Polarimeter, das ich in den *Transactions of the R. Irish Acad. Vol. XIX, pt. II*, beschrieben habe; sie beziehen sich auf drei neutrale Punkte oder Punkte von Nonpolarisation, den von Hrn. Arago entdeckten über dem antisolaren Punkt, den von Hrn. Babinet über der Sonne aufgefundenen, und einen dritten von mir selbst unter der Sonne entdeckten ¹⁾. Die neutralen Punkte ändern ihren Abstand von dem antisolaren Punkt und der Sonne mit der Tagesstunde und dem Zustand der Atmosphäre; und aus demselben Grunde verändern auch die isochromatischen Linien ihre Lage und Gestalt. Die Curven ändern ihre Gestalt nahe dem Horizont, und der neutrale Punkt des Hrn. Arago wird bei gewissen Zuständen der Atmosphäre, wenn er nahe am Horizonte steht, von einem secundären neutralen Punkt begleitet, was sonderbare Erscheinungen darbietet. —

1) Vergl. *Annalen*, Bd. 66, S. 456.

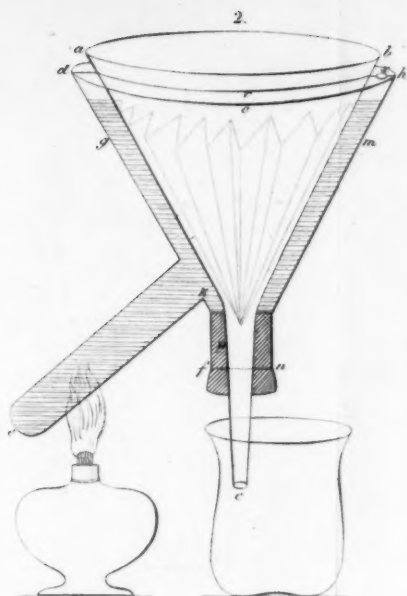


Goussard & Co.

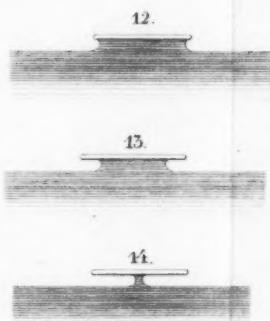




Goumard sc.



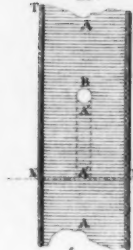
15.



15.



16.



17.



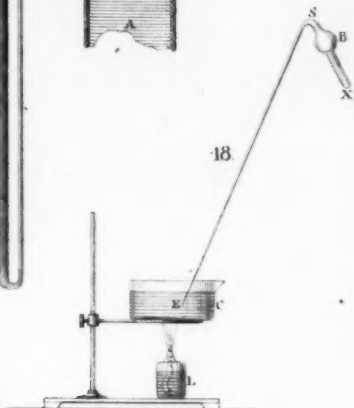
3.



4.



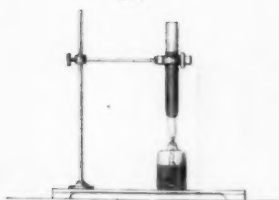
18.



19.



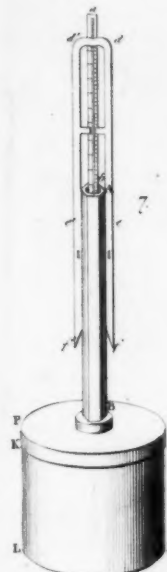
21.



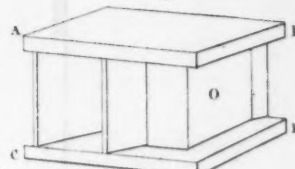
20.



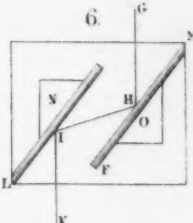
2.



5.



6.



9.



10.

